

SÉRIE A : 634

N° d'ordre :

1371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR

le grade de docteur ès sciences physiques

PAR

H. DUVAL

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la benzidination et sur les
bis-azoïques dérivés du diphenylméthane.

2^{me} THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 10 Mai 1910 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. BOUTY, *Président.*

HALLER, }
BLAISE, } *Examineurs.*

PARIS

BELIN FRÈRES, ÉDITEURS

52, RUE DE VAUGIRARD, 52

SÉRIE A : 634

N° d'ordre :
1371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR

le grade de docteur ès sciences physiques

PAR

H. DUVAL

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

1^{re} THÈSE. — *Recherches sur la benzidination et sur les
bis-azoïques dérivés du diphenylméthane.*

2^{me} THÈSE. — *Propositions données par la Faculté.*

SOUTENUES LE 10 Mai 1910 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. BOUTY, *Président.*
HALLER, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS

BELIN FRÈRES, ÉDITEURS

52, RUE DE VAUGIRARD 52.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen P. APPELL, *Professeur*. Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire. G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

*Professeurs
honoraire.*

{ L. TROOST.
Ch. WOLF.
J. RIBAN.

LIEPMANN. Physique.
BOUTY. Physique.
BOUSSINESQ. Physique mathém. et calcul
des probabilités.
PICARD. Analyse supérieure et algè-
bre supérieure.
H. POINCARÉ. Astronomie mathém. et mé-
canique céleste.
Y. DELAGE. Zoologie, anatomie, physio-
logie comparée.
G. BONNIER. Botanique.
DASTRE. Physiologie.
KOENIGS. Mécanique physique et ex-
périmentale.
VÉLAIN. Géographie physique.
GOURSAT. Calcul différentiel et calcul
intégral.
CHATIN. Histologie.
HALLER. Chimie organique.
JOANNIS. Chimie (Enseignement P. C.
N.).

Professeurs. . .

JANET. Physique.
WALLERANT. Minéralogie.
ANDOYER. Astronomie physique.
PAINLEVÉ. Mathématiques générales.
HAUG. Géologie.
JANNERY. Calcul différentiel et calcul
intégral.
RAFFY. Application de l'analyse à la
géométrie.
HOUSSAY. Chimie biologique.
H. LE CHATELIER. Chimie.
Gabriel BERTRAND. Zoologie.
M^{me} P. CURIE. Physique générale.
CAULLERY. Zoologie. (Evolution des êtres
organisés.)
C. CHARRIÉ. Chimie appliquée.
G. URBAIN. Chimie.
BOREL. Théorie des fonctions.
MARCHIS. Aviation.
N... Physique.
N... Zoologie, anatomie, physio-
logie comparée.

*Professeurs
adjoints.*

{ PUISEUX. Mécanique et astronomie.
LEDUC. Physique.
MATRUCHOT. Botanique.
MICHEL. Minéralogie.
G. PRUVOT. Anatomie comparée,
HÉROUARD. Zoologie.
LÉON BERTRAND. Géologie.
Rémy PÉRIER. Zoologie (Enseignement P. C.
N.).
Jean PERRIN. Chimie physique.
MOLLIARD. Physiologie végétale.
COTTON. Physique.

Secrétaire. . . . A. GUILLET.

A la mémoire de mon père

A ma mère



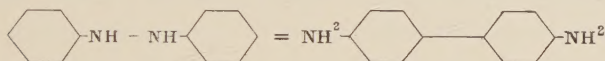
Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

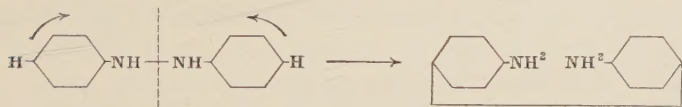
Recherches sur la benzidination et sur les bis-azoïques dérivés du diphenylméthane.

INTRODUCTION

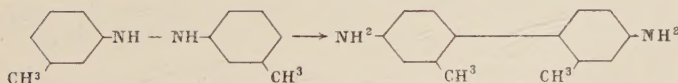
I. — La benzidination, c'est-à-dire la transformation des hydrazoïques en dérivés diamminés du diphenyle, sous l'influence des acides, a été découverte par Zinin¹ qui, en traitant l'hydrazobenzène par l'acide sulfurique, a obtenu la benzidine :



Le mécanisme de cette réaction a été établi par P. Jacobson², qui a montré que la formation de la benzidine s'effectuait selon le processus suivant : scission de la chaîne azotée, migration des atomes d'hydrogène en position para vers les groupes -NH- et soudure des noyaux par leur valence libre :



Ainsi le m.-hydrazotoluène donne la m.-tolidine :



1. Zinin, *Prak. Chem.*, **36**, 93 (1845).

2. Jacobson, *Berichte*, **28**, 2541 (1895).

Schultz¹, Täuber² et Jacobson³ d'une part, Löb⁴ d'autre part, ont de plus montré que la formation de benzidines avait également lieu dans une très grande proportion, par réduction des azoïques en milieu acide (chlorure stanneux et acide chlorhydrique; réduction électrolytique).

Il nous faut aussi mentionner les recherches de Schmidt et Schultz⁵, qui ont montré la présence de la diphenylamine dans la réaction de benzidination, et surtout les travaux si importants de Jacobson⁶; ce dernier a étudié les différents cas qui peuvent se présenter lors de substitutions sur le noyau benzénique, et a montré qu'il se forme le plus souvent en même temps, mais en proportions très différentes, des produits de benzidination de semidination et de scission: ainsi le p.-chlorohydrazobenzène, par exemple, lui a fourni simultanément la benzidine, les semidines o.- et p.-chlorées, la chloraminodiphenylamine, l'aniline et la p.-chloraniline⁷.

Depuis la découverte de Zinin⁸, la réaction de benzidination a donc été l'objet de très nombreuses recherches, mais il ne semble pas que l'on ait cherché à l'appliquer hors de la série du benzène, aussi m'a-t-il paru intéressant d'examiner le cas où les deux noyaux de l'hydrazoïque sont rattachés l'un à l'autre, soit directement, soit par une chaîne carbonée plus ou moins longue, telle que $-CH^2-$, $-CH^2-CH^2-$, afin de voir si cette liaison des deux noyaux modifierait ou empêcherait la réaction normale.

J'ai donc soumis respectivement à l'action soit de l'acide chlorhydrique, soit du chlorure stanneux en solution chlorhydrique, un certain nombre d'hydrazoïques et d'azoïques, dérivés du diphenyle, du diphenylméthane, et cette étude m'a permis de formuler les conclusions suivantes:

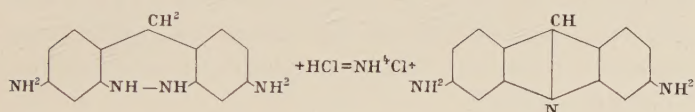
1. Schultz, *Berichte*, **17**, 465 (1884).
2. Täuber, *Berichte*, **25**, 1029 (1892).
3. Jacobson, *Berichte*, **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688, 699 (1893); **27**, 2700 (1894); **28**, 2541 (1895); *Annalen*, **287**, 97 (1895); **303**, 290 (1898).
4. Löb, *Berichte*, **33**, 2329 (1900).
5. Schmidt et Schultz, *Berichte*, **11**, 1754 (1878).
6. Jacobson, *loc. cit.*
7. Jacobson, *Annalen*, **303**, 290 (1898).
8. Zinin, *loc. cit.*

1° L'hydrazodiphényle résiste à l'action des deux réactifs; il se comporte comme un véritable noyau hétérocyclique stable. Ceci confirme entièrement pour ce composé les expériences de Täuber¹;

2° En ce qui concerne les dérivés du diphénylméthane et du diphényléthane, il y a lieu de considérer séparément l'action du chlorure stanneux en solution chlorhydrique sur les azoïques, et celle de l'acide chlorhydrique sur les hydrazoïques.

α. — Dans le premier cas, on obtient toujours et exclusivement le dérivé diaminé correspondant; on sait qu'il en est de même, lorsqu'on réduit dans ces mêmes conditions certains azoïques diparasubstitués, comme le p.-toluène-azo-phénétol, par exemple.

β. — Dans le deuxième cas, la réaction est généralement moins nette, toutefois il ne se forme pas de dérivés benzi-
diniques; dans certains cas, une grande partie de l'hydrazoïque se retrouve ensuite à l'état d'azoïque, dans d'autres (dérivés du diphénylméthane substitués électro-positivement), on observe la formation d'acridine selon la réaction absolument nouvelle :

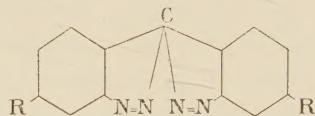


Ainsi, en résumé, la liaison par une chaîne carbonée des deux noyaux d'un hydrazoïque ou d'un azoïque empêche totalement la benzidination par les procédés normaux tout au moins.

II. — La préparation des dérivés du diphénylméthane, nécessaires aux recherches précédentes, m'a conduit à découvrir et à étudier une classe entièrement nouvelle de corps doués de propriétés intéressantes; ces composés s'obtiennent en diazotant les dérivés de l'o.o.-diaminodiphénylméthane.

1. Täuber, *Berichte*, **24**, 3086 (1891).

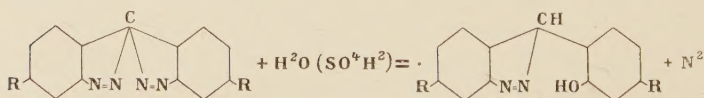
Tandis qu'une diazotation normale de ces composés o.o.-diaminés aurait dû conduire à des dérivés soit du fluorène, comme l'hexaméthyltriamidophénylfluorène de MM. Haller et Guyot¹ par exemple, soit du dioxydiphénylméthane, ou bien encore du xanthène par une réaction analogue à la formation de la xanthone de Staedel², l'acide azoteux réagissant sur ces composés donne des bis-azoïques internes ou endo-bis-azoïques dont la constitution peut être représentée par la formule :



Cette réaction qui donne un excellent rendement avec les composés dans lesquels R est fortement électro-négatif, devient, à mesure que les substitutions sont plus électro-positives, de plus en plus difficile à réaliser ; le rendement en bis-azoïque diminue en effet progressivement jusqu'à disparaître complètement, pour faire alors place à la formation habituelle des phénols.

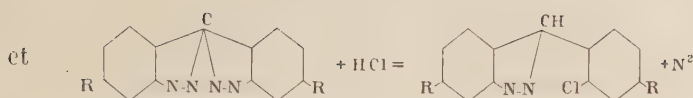
Ces bis-azoïques, d'ailleurs très stables, se comportent en présence des agents de réduction comme de véritables azoïques, en ce sens qu'ils fournissent des hydrazoïques qui peuvent être à nouveau transformés en azoïques par l'oxyde de mercure.

Sur cette nouvelle série de composés, il faut mentionner particulièrement l'action des acides sulfurique et chlorhydrique, vis-à-vis desquels ils se comportent comme des monodiazoïques : en effet, ces acides, détruisant la symétrie de la molécule, fournissent le premier un azophénol, le second un azoïque chloré suivant les équations :



1. Haller et Guyot, *Comptes rendus*, **132**, 1527 (1901); *Bull. Soc. Chim.*, [3], **25**, 562, 570 (1901).

2. Staedel, *Berichte*, **27**, 3362 (1894).



En dehors de ces réactions et bien que ceci sorte entièrement du cadre de ce travail, je crois devoir signaler l'action singulière qu'exerce, même à 0°, le chlorure d'acétyle sur le diphénylméthane en présence de chlorure d'aluminium, fournissant en plus des produits normaux (mono-acétyldiphénylméthane, diacétyldiphénylméthane...) une quantité notable d'acétophénone. Ce fait anormal s'est produit dans la préparation du p.p.-diacétyldiphénylméthane par la méthode si générale de Friedel et Crafts, il ne peut s'expliquer que par le déplacement du groupement benzyle par le groupement acétyle dans la molécule.

Ce travail sera par suite divisé en deux parties et un appendice :

α. — La première partie comprendra trois chapitres différents, concernant les recherches effectuées dans les séries du diphenyle, du diphenylméthane et du diphenyléthane, sur la réduction et la benzidination de composés azoïques symétriques.

CHAPITRE I^{er}. — Dérivés du diphenyle ; o.o.-azodiphenyle.

CHAPITRE II. — Dérivés du diphenylméthane.

A. — o.o.-Azo-p.p.-diaminodiphenylméthane.

B. — o.o.-Azo-p.p.-tétraméthylaminodiphenylméthane.

C. — o.o.-Azodiphenylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

CHAPITRE III. — Dérivés du diphenyléthane ; o.o.-azodiphenyléthane.

β. — La deuxième partie comportera deux chapitres concernant les recherches sur les bis-azoïques et sur leurs dérivés.

CHAPITRE I^{er}. — Recherches sur la formation des bis-azoïques et sur leurs propriétés en général :

- A. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.
- B. — Acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.
- C. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.
- D. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.
- E. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane.

CHAPITRE II. — Action des acides minéraux sur les bis-azoïques :

- A. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.
- B. — Action de l'acide chlorhydrique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.
- C. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azodiacétyldiphénylméthane.

γ. — Enfin je terminerai ce travail par un appendice dans lequel je décrirai une action de déplacement des groupements hydrocarbonés, qui s'est produite à basse température sous l'influence du chlorure d'aluminium. Ce déplacement a été observé lors de la synthèse du p.p.-diacétyldiphénylméthane, synthèse faite par la méthode Friedel et Crafts et dans le but d'étudier l'influence de la nature des substitutions sur la formation des bis-azoïques.

Ces différentes questions ont été étudiées au Laboratoire de deuxième année de l'Institut de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.

Avant d'exposer le détail de ces recherches, qu'il me soit ici permis d'exprimer à MM. Haller et Chabrié, professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, à M. Auger, maître de conférences, et à M. Marquis, chef des travaux à ladite Faculté, mes très sincères remerciements pour toutes les marques de sympathie qu'ils m'ont si souvent données.

Je tiens aussi à témoigner toute ma reconnaissance à M. P. Freundler, maître de conférences adjoint à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a donné l'idée première de ce travail, et m'a sans cesse prodigué ses excellents conseils.

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHES SUR LA BENZIDINATION

CHAPITRE PREMIER

Recherches dans la série du diphényle.

o.o.-Azodiphényle.

Pour faire une étude plus complète de la question qui m'intéresse, il m'a semblé utile, malgré toutes les recherches antérieures, de reprendre les travaux déjà effectués sur l'o.o.-azodiphényle.

L'o.o.-azodiphényle a été préparé en réduisant l'o.o.-dinitrodiphényle, successivement en azoxy-, puis en azodiphényle suivant la méthode indiquée par Ullmann.

L'o.o.-dinitrodiphényle a lui-même été obtenu par le procédé de Niementowski et Wichrowski¹, c'est-à-dire en faisant agir la poudre de cuivre sur l'o.-nitraniline diazotée. Toutefois, au lieu de séparer directement, comme ces auteurs le conseillent, l'o.-chloronitrobenzène de l'o.o.-dinitrodiphényle, par simple cristallisation dans le benzène, j'ai trouvé préférable, suivant en cela les indications de Ullmann et Forgan², d'entraîner à la vapeur d'eau la plus grande partie de l'o.-chloronitrobenzène; on peut alors, sans crainte de faire cristalliser ce dernier, concentrer bien davantage par la suite la solution benzénique, où l'o.o.-dinitrodiphényle est assez soluble.

J'ajouterai en outre que, bien que Niementowski et Wi-

1. Niementowski et Wichrowski, *Berichte*, **34**, 3325 (1901).

2. Ullmann et Forgan, *Berichte*, **34**, 3802 (1901).

chrowski¹ considèrent comme inutile d'éliminer de la poudre de cuivre le zinc en excès qui s'y trouve, il m'a paru que cette précaution augmentait notablement le rendement en o.o.-dinitrodiphényle.

L'o.o.-dinitrodiphényle ainsi obtenu a ensuite été réduit suivant les indications de Ullmann et Diéterle², et transformé en o.o.-azoxydiphényle, au moyen du sulfure de sodium en solution alcoolique; après avoir chauffé le mélange quelque temps, au bain-marie, on chasse la plus grande partie de l'alcool, on précipite par l'eau et on fait recristalliser le produit dans un mélange de benzène et de ligroïne.

L'o.o.-azodiphényle, ou diphènazône, se prépare aisément suivant le procédé de Ullmann et Diéterle en réduisant l'azoxydiphényle par le chlorure stanneux. On obtient de la sorte l'o.o.-hydrazodiphényle; celui-ci, dissous dans un acide dilué et versé dans un excès de potasse, laisse déposer rapidement l'o.o.-azodiphényle.

Täuber³ indique que la réduction de la diphènazône n'est pas possible en solution alcaline; on peut facilement, au contraire, se convaincre que la réduction par la potasse et la poudre de zinc se passe normalement, et fournit de l'o.o.-hydrazodiphényle: pour cela, on chauffe au bain-marie 1 gramme d'o.o.-azoxy- ou d'o.o.-azodiphényle additionné de 5 grammes d'alcool, de 5 grammes d'eau, et de 3 grammes de lessive de potasse à 30 %; on ajoute ensuite en deux ou trois fois 3 grammes de poudre de zinc. La solution, jaune au début, se décolore progressivement, tandis que le produit se transforme en hydrazodiphényle: en effet, si l'on verse une partie de la solution décolorée sur l'oxyde jaune de mercure, celui-ci est réduit immédiatement, tandis que la solution jaunit et laisse déposer l'o.o.-azodiphényle fondant à 156°. Versant en outre une autre partie de la solution réduite, dans l'acide chlorhydrique concentré, on obtient aussitôt le précipité

1. Nientowski et Wichrowski, *Berichte*, **34**, 3327 (1901).

2. Ullmann et Diéterle, *Berichte*, **37**, 23 (1904).

3. Täuber, *Berichte*, **24**, 3086 (1891).

caractéristique de chlorhydrate d'hydrazodiphényle ; on peut le recueillir, le dissoudre dans l'acide dilué, et l'additionner d'un excès de potasse, il redonne alors au contact de l'air ou par action de l'oxyde de mercure l'o.o.-azodiphényle fondant à 156°.

Il y a donc bien eu réduction de l'o.o.-azoxy- ou de l'o.o.-azodiphényle en o.o.-hydrazodiphényle, les deux réactions ci-dessus ne pouvant laisser de doute à cet égard.

Pour étudier l'effet des agents de benzidination sur l'hydrazodiphényle, les deux procédés signalés précédemment furent successivement employés :

Le premier consiste à faire tomber, peu à peu, l'o.o.-azodiphényle dissous dans l'acide chlorhydrique, dans une solution bouillante de chlorure stanneux additionnée d'un excès du même acide ;

Dans le second, on réduit en solution neutre ou alcaline l'o.o.-azoxydiphényle, on le verse ensuite dans une solution d'acide sulfurique ou chlorhydrique suffisamment concentrée, puis on fait bouillir quelques instants.

Les deux méthodes ont ici fourni le même résultat ; dans les deux cas, l'hydrazodiphényle formé n'a donné lieu à aucune réaction. La stabilité de ce composé est donc aussi remarquable vis-à-vis des agents de réduction, comme l'avait déjà constaté Täuber¹, que vis-à-vis des agents de benzidination.

CHAPITRE II

Recherches dans la série du diphenylméthane.

Mes recherches dans la série du diphenylméthane, au point de vue du moins des essais de benzidination, ont porté successivement sur les composés suivants :

1. Täuber, *Berichte*, **24**, 3086 (1891).

A. — o.o.-Azo-p.p.-diaminodiphénylméthane.

B. — o.o.Azo-p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane.

C. — o.o.Azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

Ces composés ont tous été obtenus par réduction des dérivés o.o.-dinitrés correspondants, et ceux-ci ont été préparés par nitration directe du p.p.-diaminodiphénylméthane, du p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane et de l'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique. Les deux premiers de ces derniers composés sont des produits commerciaux; quant à l'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique, on l'obtient en diazotant le p.p.-diaminodiphénylméthane, puis traitant le diazoïque par le cyanure cuivreux, et, saponifiant enfin, le nitrile obtenu dans cette dernière réaction.

L'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane et l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique se laissent convenablement réduire par le procédé de Bamberger, qui consiste, comme l'on sait, à traiter la solution alcoolique du dérivé nitré par la poudre de zinc en présence d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. On obtient de la sorte le dérivé hydroxylaminé, qui, oxydé en solution alcaline par un courant d'air, se transforme en composé azoxyque.

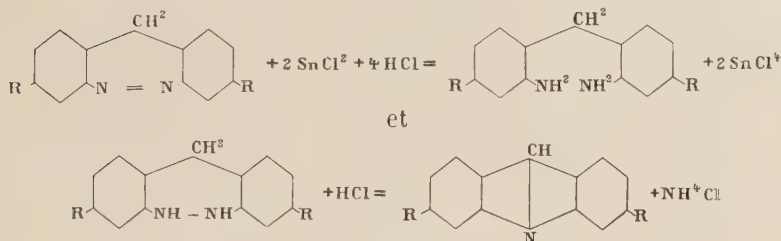
La réduction de l'o.o.-dinitro-p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane, dont la trop faible solubilité ne permet pas d'opérer en solution alcoolique, doit être effectuée en milieu pyridique.

Les composés azoxyques sont ensuite réduits par la poudre de zinc en solution alcaline et transformés ainsi en hydrazoïques; ces derniers se laissent facilement oxyder par un courant d'air ou par l'oxyde de mercure et fournissent ainsi aisément le dérivé azoïque.

Les deux procédés de benzidination des hydrazoïques, qui ont été indiqués précédemment, furent alors repris; ils menèrent à des résultats différents: d'une part, le chlorure stanneux, en solution chlorhydrique, réagissant sur tous les azoïques de cette série, détermina simplement

la réduction des groupements azoïques en groupements aminés, tandis que, d'autre part, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane, et sur l'o.o.-hydrazo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, donna naissance au dérivé acridinique correspondant.

Ces réactions peuvent s'exprimer de la façon suivante :



L'o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane et l'o.o.-hydrazo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane n'ont pas été isolés à cause de leur oxydabilité, à cause aussi de leur solubilité beaucoup plus grande que celle du dérivé azoïque qui prend naissance dans leur oxydation. L'interprétation de la réaction ci-dessus conduisant à un composé acridinique n'en est pas moins certaine : en effet, la solution hydroalcoolique alcaline du dérivé azoïque, réduite par la poudre de zinc, renferme bien de l'hydrazoïque, puisqu'elle réduit l'oxyde de mercure en redonnant l'azoïque d'où l'on est parti ; d'autre part, il est impossible d'obtenir un composé acridinique, en opérant dans les mêmes conditions, c'est-à-dire au bain-marie et en solution chlorhydrique, et en partant soit de l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane ou de l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane, soit de l'o.o.-diamino-p.p.-diaminodiphénylméthane ou de l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane. C'est donc bien le dérivé hydrazoïque qui a donné naissance au composé acridinique, et la réaction ne peut alors être formulée autrement qu'il est indiqué plus haut.

La p.p.-diaminoacridine et la p.p.-tétraméthyl-diamino-

acridine préparées par ce nouveau procédé ont d'ailleurs été identifiées :

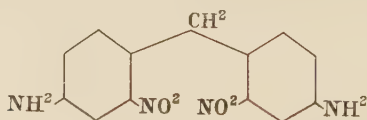
La première, avec le produit obtenu d'abord par Gram, en chauffant, à 170° en tubes scellés, l'o.o.-p.p.-tétramino-diphénylméthane avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, puis ensuite par Schöpf, en réduisant par l'amalgame de sodium la diaminoacridone ;

La deuxième, avec le composé décrit par Biehringer et qu'il obtint, par action à 140°, de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane.

Par contre, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, il n'a été possible d'isoler aucun composé cristallisé en dehors des produits d'oxydation et de saponification de ce dérivé.

A. — o.o.-Azo-p.p.-diaminophénylméthane.

o.o.-Dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane.



L'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane a été préparé à partir du p.p.-diaminodiphénylméthane commercial, purifié simplement par distillation dans le vide. La nitration de ce dernier composé a été effectuée en tenant compte des indications données par Schnitzpahn¹, mais en modifiant la façon de procéder de manière à simplifier l'opération et à améliorer les rendements.

Voici comment il convient d'opérer :

On ajoute, peu à peu et en agitant pour tout dissoudre, 50 grammes de p.p.-diaminodiphénylméthane distillé et pulvérisé, à 500 grammes d'acide sulfurique concentré et

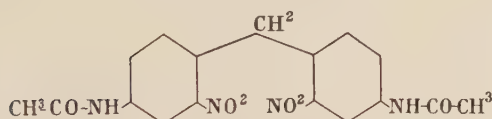
1, Schnitzpahn, *Prak. Chem.*, [2], **65**, 313 (1902).

porté à une température de 60° à 80°. On fait ensuite tomber en 2 à 3 heures, dans cette solution, maintenue à 0°, et agitée mécaniquement, un mélange préparé à l'avance de 51 grammes de nitrate de potasse dans 200 grammes d'acide sulfurique concentré. On agite une demi-heure encore après que l'addition de la solution nitrante est terminée, puis, on verse le tout sur 3 kilogrammes de glace, on sursature alors par 1200 grammes environ de la solution ammoniacale du commerce, en évitant, par addition de glace dans la solution, une trop grande élévation de température. On essore le précipité, on le lave à l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus le chlorure de baryum, et on le sèche au bain-marie; on fait ensuite cristalliser le produit dans l'alcool après traitement au noir animal.

On obtient ainsi 65 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane pur, fondant¹ à 205°-206°, soit un rendement de 90 %.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane.



L'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane donne avec facilité un dérivé diacétylé, qui, par réduction, conduit à l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane. Je décrirai un peu plus loin ce dernier composé, à cause de l'intérêt qu'il présentera dans la seconde partie de ce travail.

Pour obtenir l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane, on traite 10 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-dia-

1. Tous les points de fusion indiqués dans ce travail ont été pris au bloc Maquenne et correspondent à la fusion instantanée.

minodiphénylméthane par 50 grammes d'anhydride acétique; le produit se dissout assez rapidement, la température s'élève d'elle-même vers 60°, tandis que la solution pâlit. Après 5 à 10 minutes de repos, on ajoute 10 volumes d'eau, on chauffe à 80°, puis on laisse reposer; on essore ensuite, on lave et on fait cristalliser le produit dans l'alcool après traitement au noir animal.

Propriétés. — Cristaux jaunes, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, insolubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, et fondant à 229°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1983;

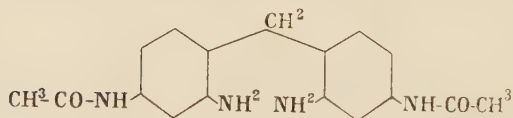
CO², 0^g,3967; H²O, 0^g,0778.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,1423;

N, 18^{cc},7 à 15° sous 752^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ O ⁶ N ⁴ :
C pour 100	54,59	54,83
H pour 100	4,35	4,30
N pour 100	15,17	15,05

o.o.-Diamino-p.p.-diacétyldiamino-diphénylméthane.



L'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane s'obtient en réduisant, par le chlorure stanneux, l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane décrit précédemment.

On traite 10 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane, en solution dans 200 grammes d'alcool, par 180 grammes de chlorure stanneux et 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On porte quelques instants à l'ébullition, on chasse la majeure partie de l'alcool sous pression réduite, et on verse la solution diluée à 200 centimètres cubes, dans un excès suffisant de les-

sive alcaline¹ refroidie et diluée de son volume d'eau, de façon à redissoudre tout l'oxyde d'étain. On essore, lave, redissout à chaud le dérivé aminé dans 600 centimètres cubes d'eau, additionnés de 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré, on filtre et on précipite à chaud par un léger excès de potasse; on essore, on lave à nouveau, puis on fait cristalliser le produit dans l'alcool étendu, après traitement au noir animal.

Propriétés. — Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et la pyridine, peu solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et fondant à 244°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2045 ;

CO², 0^g,4887 ; H²O, 0^g,1207.

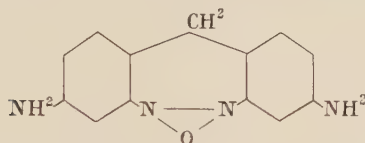
Dosage d'azote : Matière, 0^g,1253 ;

N, 19^c,3 à 13° sous 764^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹⁷H²⁰O²N⁴ :

C pour 100	65,18	65,38
H pour 100	6,55	6,41
N pour 100	18,22	17,94

o.o.-Azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane.



La réduction de l'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane en o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane s'effectue dans de bonnes conditions par la méthode de Bamberger. La condition principale, pour bien réussir ici, est seulement de mener rapidement l'opération.

Dans un ballon de 1000 centimètres cubes on introduit 15 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane,

1. J'appellerai dans le cours de ce travail « lessive alcaline » ou encore « lessive de soude », « lessive de potasse », sans indication spéciale de concentration, le produit commercial contenant environ 30 % d'alcali.

200 grammes d'alcool, 25 grammes d'eau et 50 grammes d'une solution normale de chlorhydrate d'ammoniaque. Après avoir porté ce mélange à l'ébullition, on retire le feu et on ajoute aussitôt, peu à peu, au fur et à mesure que la réaction se ralentit, 35 à 40 grammes de poudre de zinc, par portions successives de 6 à 8 grammes. Au bout de 1 minute $1/2$ à 2 minutes, toute la poudre de zinc a été introduite, la réaction, assez violente, se modère rapidement, on porte alors le tout au bain-marie; on arrête l'opération dès que la mousse qui nage à la surface du liquide devient incolore, ce qui demande de 2 à 3 minutes. La solution est essorée rapidement et additionnée de 75 centimètres cubes de lessive de potasse; puis on fait passer pendant une dizaine de minutes un rapide courant d'air dans le liquide, qui laisse bientôt déposer l'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane. La précipitation terminée, onessore et on lave le produit à l'alcool jusqu'à ce que le liquide passe jaune clair, puis à l'eau jusqu'à réaction neutre. On fait ensuite cristalliser dans l'alcool l'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane qui est déjà sensiblement pur si l'opération a été bien conduite. Le produit doit être d'abord séché à froid puis ensuite porté à l'étuve, à 115° .

On obtient pour 15 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane, 7^s,7 de dérivé azoxyque, soit un rendement de 61,5 %.

Propriétés. — Aiguilles jaune vif, solubles dans l'acide acétique, la pyridine, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans la ligroïne et fondant à 273° .

Analyse. — Combustion : Matière, 0^s,2014;

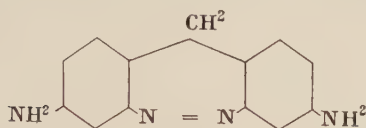
CO², 0^s,4794; H²O, 0^s,0948.

Dosage d'azote : Matière, 0^s,1000;

N, 20^{cc},0 à 13^o,5 sous 756^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹³H¹²ON⁴ :

C pour 100	64,91	65,00
H pour 100	5,23	5,00
N pour 100	23,36	23,33

o.o.-Azo-p.p.-diaminodiphénylméthane.

L'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane se prépare en réduisant l'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane par la poudre de zinc en solution alcaline.

On chauffe, au bain-marie, 5 grammes d'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane additionnés de 300 grammes d'alcool, de 30 grammes d'eau et de 30 grammes de lessive de potasse; on ajoute, en trois ou quatre fois, 20 grammes de poudre de zinc; au bout de 20 à 30 minutes, la mousse produite par l'ébullition se décolore, on décante, puis on fait ensuite passer dans la masse pendant une heure un rapide courant d'air. On termine l'oxydation en chauffant le tout vers 50°-60° et ajoutant un léger excès d'oxyde de mercure; on filtre et on laisse reposer. On essore le précipité, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans le minimum d'alcool.

Quant à la solution mère, elle peut, soit servir de nouveau à une seconde opération en l'additionnant d'une petite quantité de potasse, soit être traitée pour en récupérer l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane resté en solution en quantité appréciable.

Pour cela, on fait passer dans cette solution un courant de gaz carbonique jusqu'à saturation, et on essore le bicarbonate de potasse qui s'est précipité. On concentre alors fortement la solution alcoolique, puis on laisse cristalliser. On purifie ensuite le composé par lavage à l'eau et recristallisation dans l'alcool.

5 grammes d'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane ont fourni 4^s,25 d'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane au lieu de 4^s,66 qu'indique la théorie, soit un rendement de 91,2 %.

De même que l'o.o.-azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane, l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane doit être séché à la température ordinaire avant d'être porté à 110°-115°.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et l'acétone, peu solubles dans l'éther, insolubles dans le benzène et fondant à 233°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2673 ;

CO², 0^g,6823 ; H²O, 0^g,1354.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,1264 ;

N, 28^{cc},1 à 21° sous 762^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹³ H ¹² N ⁴ :
C pour 100	69,61	69,64
H pour 100	5,63	5,35
N pour 100	25,27	25,00

Je cherchai à éliminer de ce dérivé azoïque les groupements amidogènes, mais sans y parvenir. Les procédés de Knœvenagel¹, de Hantzsch et Jochem², qui permettent de préparer le diazoïque solide, que l'on décompose ensuite par l'alcool bouillant, échouèrent, ainsi que les méthodes de Schnitzpahn³ et de Friedlaender⁴.

RÉDUCTION DE L'O.O.-AZO-P.P.-DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE.

ACTION DES AGENTS DE BENZIDINATION.

On a vu précédemment que le chlorure stanneux en solution chlorhydrique, qui est à la fois agent de réduction et agent de benzidination, réagissait sur l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane pour donner naissance à l'o.o.-p.p.-tétramino-diphénylméthane, réduisant ainsi simplement le groupement azoïque en groupement aminé, tandis

1. Knœvenagel, *Berichte*, **23**, 2995 (1890).

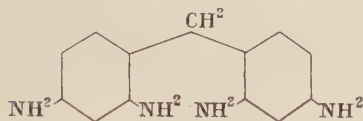
2. Hantzsch et Jochem, *Berichte*, **34**, 3338 (1901).

3. Schnitzpahn, *Prak. Chem.* [2], **65**, 322 (1902).

4. Friedlaender, *Berichte*, **22**, 587 (1889).

que l'acide chlorhydrique, qui possède uniquement le pouvoir benzidinant, conduisait avec l'o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane, à la diaminoacridine. Je vais indiquer maintenant le mode opératoire qui m'a permis d'obtenir ces résultats.

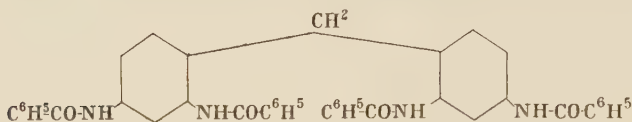
o.o.p.p.-Tétraminodiphénylméthane.



On fait tomber 2 grammes d'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane dissous dans un peu d'eau légèrement chlorhydrique, dans un excès de chlorure stanneux en solution dans le même acide concentré ; on porte quelques instants à l'ébullition, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'eau et on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. Après avoir essoré, on évapore l'eau, sous pression réduite, et, lorsqu'il ne reste plus qu'une faible quantité de liquide, on précipite le composé par la potasse, en évitant toutefois un notable excès d'alcali ; on chauffe à l'ébullition pour tout dissoudre, on filtre et on laisse reposer. On essore et on fait ensuite cristalliser dans le minimum d'eau après traitement au noir animal.

Ce produit a été identifié avec l'o.o.p.p.-tétramino-diphénylméthane, que Staedel¹ a obtenu en réduisant l'o.o.p.p.-tétranitrodiphénylméthane par le chlorure stanneux ; ils possèdent tous deux un premier point de fusion sans netteté vers 150°-160°, puis le produit redevenu solide fond à nouveau à 173°. Leur mélange fond également d'une manière identique.

(1) Staedel, *Annalen*, **218**, 341 (1883).

o.o.p.p.-Tétrabenzoyltétraminodiphénylméthane.

Dans mes premiers essais, relatifs à l'action du chlorure stanneux en solution chlorhydrique sur l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane, au lieu d'isoler de suite l'o.o.p.p.-tétramino-diphénylméthane, j'avais pensé qu'il serait plus pratique d'en préparer d'abord le dérivé benzoylé, puis de le saponifier ensuite.

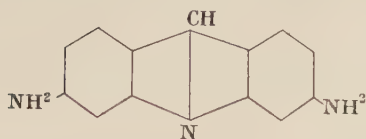
La réduction de l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane au moyen du chlorure stanneux étant effectuée, il suffisait de redissoudre dans un excès d'alcali tout l'oxyde d'étain et de benzoyler l'amine dans cette solution. Après essorage et lavages à l'eau, à la soude, à l'acide chlorhydrique dilués, on faisait cristalliser le produit dans l'alcool, puis on le séchait à 115°. Le rendement était ainsi presque quantitatif; 0^g,5 d'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane donnèrent 1^g,3 d'o.o.p.p.-tétrabenzoyltétraminodiphénylméthane, au lieu de 1^g,43, soit un rendement de 91 %.

Voulant ensuite saponifier ce composé, je n'y pus parvenir, ni par l'acide chlorhydrique concentré, ni par la potasse alcoolique; cela peut se concevoir: la tétramine qui prend naissance dans cette saponification est en effet très altérable et ne peut résister à pareil traitement; elle se trouve détruite au fur et à mesure de sa formation.

Propriétés. — Cristaux blancs solubles dans l'acide acétique, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, et fondant à 275°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,2153;
N, 16^{cc},2 à 13° sous 761^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ⁴¹ H ³² O ⁴ N ⁴ :
N pour 100	8,86	8,69

p.p.-Diaminoacridine.

La réduction de l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane en o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane se fait le mieux en solution aqueuse alcaline, l'alcali employé pouvant être indifféremment la potasse ou la soude, la baryte ou encore un léger lait de chaux.

Dans ces conditions, pour préparer la p.p.-diaminoacridine on opérera de la façon suivante :

On chauffe au bain-marie 5 grammes d'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane, mis en suspension dans 625 centimètres cubes d'eau et additionnés de 80 grammes de lessive de potasse, et de 20 grammes de poudre de zinc. La réduction est rapidement achevée; on décante alors la solution aussi bien que possible et on la verse dans 800 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. La masse s'échauffe, on porte le tout 2 ou 3 minutes au bain-marie et la solution incolore passe successivement au jaune, à l'orangé, puis au rouge.

Par refroidissement, il se dépose de belles aiguilles rouges de chlorhydrate de p.p.-diaminoacridine, à peine solubles à froid dans ces conditions. Le sel est essoré, puis lavé modérément avec une solution contenant parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique concentré. On redissout ensuite le produit dans 150 centimètres cubes d'eau additionnés de 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on filtre et on ajoute un léger excès de potasse. La base précipite aussitôt en aiguilles jaunes que l'on essore, que l'on lave à l'eau, et que l'on fait cristalliser après traitement au noir animal, dans 100 centimètres cubes d'alcool.

On obtient ainsi 3^g,1 de p.p.-diaminoacridine, soit 65 % du rendement théorique. En saturant la solution

mère chlorhydrique par un alcali, on régénère une certaine quantité d'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane, d'ailleurs souillé d'un peu de p.p.-diaminoacridine.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et surtout la pyridine; base énergique ne pouvant être séchée sur l'acide sulfurique dont la tension de vapeur est suffisante pour la salifier.

La p.p.-diaminoacridine fond à 284°.

Les sels sont rouges, solubles dans l'eau, mais à peine solubles dans un excès d'acide, et particulièrement l'azotate dont les solutions sont presque entièrement décolorées, alors pourtant que le pouvoir colorant de ce sel est intense.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2402 ;

CO₂, 0^g,6548 ; H₂O, 0^g,1185.

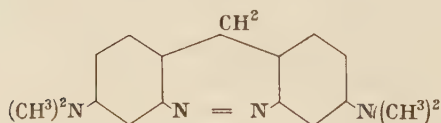
Dosage d'azote : Matière, 0^g,1248 ;

N, 21^{cc},4 à 14° sous 754^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹³ H ¹¹ N ³ :
C pour 100	74,37	74,64
H pour 100	5,52	5,26
N pour 100	19,93	20,09

L'analyse et les propriétés concordent entièrement avec celles de la p.p.-diaminoacridine, décrite par Schöpff¹.

B. — o.o.-Azo-p.p.-tétraméthyldiamino-diphénylméthane.



L'o.o.-azo-p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane se prépare à partir du p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane. La nitration de ce dernier composé, suivant les

1. Schöpff, *Berichte*, **27**, 2320 (1894).

indications de Ullmann et Maric¹, donne de bons résultats; néanmoins il est plus commode, pour la bonne marche de l'opération, d'augmenter notablement la proportion d'acide sulfurique qu'ils indiquent.

La trop faible solubilité de l'o.o.-dinitro-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane ne permet pas d'effectuer sa réduction dans les conditions habituelles. On parvient à la réaliser en employant comme milieu réducteur la pyridine additionnée d'eau, d'acide chlorhydrique et de poudre de zinc; ce procédé peut en quelque sorte être rapproché de la méthode de Bamberger² au chlorhydrate d'ammoniaque.

J'ai obtenu ainsi après réaction un produit suffisamment soluble, que je n'ai d'ailleurs pas cherché à isoler, mais que pour plus de sûreté j'ai considéré dans la suite de l'opération comme un dérivé hydroxylaminé. Donc, après avoir fait passer un courant d'air dans la solution hydro-alcoolique alcaline de ce composé, je l'ai réduit à nouveau par la poudre de zinc en solution alcaline. Enfin après oxydation par l'oxyde de mercure, ou à nouveau par un courant d'air, j'ai pu isoler l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane qui fut ensuite purifié par cristallisation.

L'opération s'effectue de la façon suivante :

On dissout 25 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane dans 300 centimètres cubes de pyridine, puis on ajoute successivement 40 grammes de poudre de zinc, 75 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe au bain-marie dans un appareil à reflux. Quand la réaction devient très vive, on retire le feu, puis, lorsqu'elle est à peu près calmée, on chauffe à nouveau au bain-marie, et cette fois, jusqu'à décoloration de la solution, ce qui nécessite en tout une quinzaine de minutes. On essore ensuite la poudre de zinc, puis on laisse reposer 12 heures. On

1. Ullmann et Maric, *Berichte*, **34**, 4345 (1901).

2. Bamberger, *Berichte*, **36**, 836 (1903).

essore les beaux cristaux de la combinaison formée par l'union du chlorure de zinc et de la pyridine, puis on précipite la solution contenant tout le produit par 10 volumes d'eau et on laisse reposer 24 heures.

On essore, on redissout le précipité dans 300 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 5 centimètres cubes de lessive de soude, puis on fait passer pendant 4 heures un courant d'air. Cette solution est alors à nouveau réduite par addition de 25 centimètres cubes de lessive de soude, de 80 centimètres cubes d'eau et de 50 grammes de poudre de zinc. Après 12 à 15 minutes de chauffe au bain-marie, la mousse du liquide passe du rouge au jaune; à ce moment, la réduction est terminée, on essore, on réoxyde en faisant passer pendant 4 heures un courant d'air dans la masse et on laisse reposer. On essore enfin, on lave le produit avec très peu d'alcool froid, puis abondamment à l'eau, et on le fait finalement cristalliser à deux reprises dans l'alcool à raison de 40 à 45 centimètres cubes de solvant par gramme de produit.

La quantité de produit pur obtenu a été de 6^g,1, ce qui correspond à un rendement de 30,6 %.

Propriétés. — Paillettes rouges, très solubles dans l'acide acétique et le chloroforme, solubles dans le benzène et l'alcool, peu solubles dans l'éther et fondant à 213°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2743 ;

CO₂, 0^g,7325 ; H₂O, 0^g,1842.

Dosage d'azote : Matière, 0,1025 ;

N, 17^{cc},9 à 16° sous 756^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹⁷H²⁰N⁴ :

C pour 100	72,83	72,85
H pour 100	7,45	7,14
N pour 100	20,14	20,00

RÉDUCTION DE L'O.O.-AZO-P.P.-TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-
DIPHÉNYLMÉTHANE.

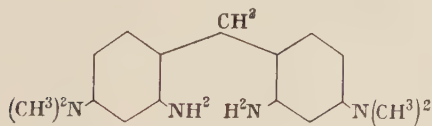
ACTION DES AGENTS DE BENZIDINATION.

L'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane a fourni avec les agents de réduction et de benzidination, comme l'on devait d'ailleurs s'y attendre, des résultats en tous points semblables à ceux obtenus avec l'o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane, à cette différence près pourtant, que le phénomène d'acridination, dû à l'action de l'acide chlorhydrique sur le composé hydrazoïque, est, dans le cas présent, plus long à se produire, et que, par suite, une grande partie du produit repasse à l'état d'azoïque.

Comme dans le cas précédent, on ne parvient pas ici à isoler le composé hydrazoïque; si l'on verse, en effet, la solution réduite, dans un léger excès d'acide acétique dilué, il ne se produit pas de précipité, mais la solution brunit aussitôt, puis rougit, et laisse bientôt déposer des cristaux d'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane.

Quant au chlorure stanneux en solution chlorhydrique, il agit sur l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane en donnant naissance à l'amine, par simple réduction du groupement caractéristique des azoïques, exactement comme dans le cas précédent.

**o.o.-Diamino-p.p.-tétraméthylldiamino-
diphénylméthane.**



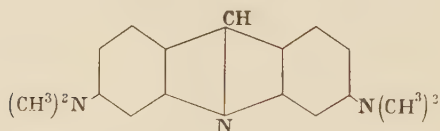
On fait réagir le chlorure stanneux en solution chlorhy-

drique sur l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane en opérant de la façon suivante :

On dissout 1 gramme d'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane dans 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, additionnés de 2 centimètres cubes d'eau, puis on fait tomber le tout dans une solution bouillante formée de 8 grammes de chlorure stanneux et de 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe quelques instants, on étend à 50 centimètres cubes, puis on ajoute à froid un excès de lessive de soude à 12 % d'alcali et on laisse reposer. On essore, on lave à réaction neutre le précipité que l'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool après traitement au noir animal.

Le produit ainsi obtenu fond à 142°. Il est identique à l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane décrit par Pinnow¹, par Biehringer², et par Ullmann et Marie³.

p.p.-Tétraméthylldiaminoacridine.



La réaction qui donne naissance à la p.p.-tétraméthylldiaminoacridine se réalise ainsi :

On dissout 1 gramme d'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane dans 45 grammes d'alcool, on ajoute 5 grammes de lessive de soude, 12 grammes d'eau et 5 grammes de poudre de zinc. On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration, puis on décante rapidement en versant la solution dans 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et on place le tout dans l'eau bouillante pendant une demi-heure. On neutralise par

1. Pinnow, *Berichte*, **27**, 3163 (1894).

2. Biehringer, *Prak. Chem.* [2], **54**, 241 (1896).

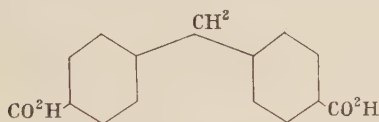
3. Ullmann et Marie, *Berichte*, **34**, 4315 (1901).

l'ammoniaque, et, après repos, on essore l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane qui s'est déposé; on traite ensuite la solution au noir animal, on filtre, on précipite par la soude le composé acridinique, puis on laisse reposer 12 heures; on essore, on reprend le précipité par l'alcool et on le fait cristalliser dans l'alcool très dilué.

Ce produit qui fond à 180°-181° a été identifié avec le composé décrit par Biehringer¹, et qu'il obtint par action à 140° de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane.

C. — o.o.-Azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

Acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique.



L'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique a été préparé d'après les indications générales de Schöpff².

On part du p.p.-diaminodiphénylméthane purifié par distillation dans le vide, on le diazote et le transforme ensuite dans le nitrile correspondant, au moyen du cyanure cuivreux, par la méthode de Sandmeyer³. Le produit brut de la réaction, lavé abondamment à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, est séché aussi bien que possible à la température ordinaire et extrait au benzène bouillant. On chasse ensuite le solvant, puis on distille le produit. On obtient ainsi après lavage du composé distillé avec une petite quantité d'alcool chaud, et cristallisation dans ce solvant, le nitrile blanc et pur, fondant à 169°, avec un rendement de 15 grammes pour 35 grammes de

1. Biehringer, *Prak. Chem.* [25], **54**, 241 (1896).

2. Schöpff, *Berichte*, **27**, 2325 (1894).

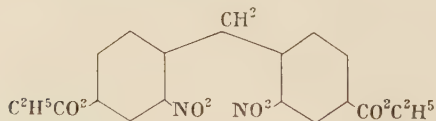
3. Sandmeyer, *Berichte*, **17**, 2653 (1884).

p.p.-diaminodiphénylméthane employé, soit 39 % du rendement théorique.

L'acide sulfurique saponifie aisément le nitrile ; pour cela on chauffe pendant 4 à 5 heures, au bain d'huile à 140°-150°, 50 grammes de nitrile, avec un mélange de 100 grammes d'eau et de 550 grammes d'acide sulfurique concentré. Lorsque le produit est entièrement entré en solution, on laisse refroidir et tout se prend en masse. On essore et on lave le composé avec un peu d'acide sulfurique de même concentration que ci-dessus. Si l'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique doit être nitré, on l'emploie tel quel, en comptant, comme poids d'acide obtenu, le poids de nitrile primitivement employé ; si au contraire on désire préparer l'acide pur, il faut dissoudre le produit brut dans la potasse étendue, filtrer et reprécipiter l'acide pur par l'acide sulfurique dilué. On essore ensuite, on lave, on dissout l'acide dans la pyridine très diluée et on fait cristalliser en chassant par ébullition la majeure partie du solvant. 50 grammes de nitrile donnent ainsi 50 grammes d'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique pur, soit un rendement de 93,1 %.

Propriétés. — Aiguilles blanches, très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, le chloroforme, l'acétone, solubles dans la pyridine et fondant à 323°.

o.o.-Dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



Lorsqu'on cherche à nitrer le diphénylméthane-p.p.-dinitrile, au moyen des acides sulfurique et nitrique, il se produit simultanément et progressivement une saponification de la fonction nitrile, si bien que l'on obtient de cette façon un mélange d'acide et de nitrile nitrés, en propor-

tions variables, et dont le point de fusion diffère par suite à chaque opération; c'est pour cette raison, et dans le but d'obtenir un produit unique, que j'ai effectué la nitration sur l'acide diphenylméthane-p.p.-dicarbonique.

L'acide brut, encore imprégné d'acide sulfurique et provenant de l'opération décrite ci-dessus, est additionné de 750 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré; au moyen d'une agitation prolongée, on parvient à l'y dissoudre entièrement; on refroidit alors la solution vers 0° et on y fait tomber, lentement au début, 250 grammes d'acide nitrique pur de densité 1,52, puis on abandonne le tout, à une température de 10° à 12°. Après 5 à 6 heures de repos, on verse la solution sur la glace, on essore, on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre; enfin, sans sécher le produit, on le fait cristalliser dans 500 centimètres cubes d'alcool. La solution mère fournit, après concentration convenable, une nouvelle portion un peu moins pure.

On obtient de la sorte :

65 grammes de produit pur provenant de la première cristallisation,

3 grammes de produit moins pur provenant de la concentration de la solution mère,

formant au total un rendement de 97,8 % à partir de l'acide diphenylméthane-p.p.-dicarbonique pur et sec.

Ethérification. — L'acide o.o.-dinitrodiphenylméthane-p.p.-dicarbonique précédemment obtenu est dissous dans 800 centimètres cubes d'alcool. On fait alors arriver dans cette solution, par un tube suffisamment large pour éviter qu'il ne s'obstrue, un courant de gaz chlorhydrique sec. Saturée d'abord à froid, la solution est ensuite chauffée pendant une heure au bain-marie, puis abandonnée à un complet refroidissement. On essore ensuite l'o.o.-dinitrodiphenylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle qui s'est déposé, on le lave à l'eau jusqu'à réaction neutre et on le fait enfin cristalliser deux fois dans 3 litres d'alcool. On sèche finalement le produit vers 80°.

Le rendement est de 93,6 % à partir de l'acide o.o.-

dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique ; 50 grammes de diphénylméthane-p.p.-dinitrile ont fourni ainsi 72^s,8 d'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle pur, plus 5^s,6 par concentration des solutions mères alcooliques, formant un rendement total de 85 %.

Propriétés. — Longues aiguilles presque blanches, modérément solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles à froid, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne.

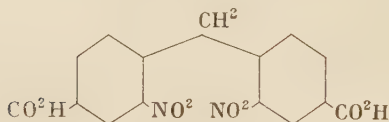
Il est curieux de remarquer que l'o.o.-dinitrodiphénylméthane préparé par Schnitzpahn¹, puis par Bertram², possédant une réaction acide, est soluble dans les lessives alcalines étendues. Il n'en est pas de même ici, car l'éther décrit ci-dessus, insoluble à froid, ne se dissout dans les alcalis qu'après saponification.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^s,2461 ;

N, 15^{cc},4 à 24^o,5 sous 765^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁸ N ² O ⁸ :
N	7,01	6,96

Acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.



L'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique se prépare à l'état de pureté en saponifiant son éther éthylique par l'acide sulfurique suffisamment concentré.

Pour cela, on traite 1 gramme d'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, par 100 grammes d'une solution d'acide sulfurique, formée de 80 grammes d'acide concentré et de 20 grammes d'eau. On chauffe

1. Schnitzpahn, *Prak. Chem.* [2], **65**, 324 (1902).

2. Bertram, *Prak. Chem.* [2], **65**, 329 (1902).

5 minutes à l'ébullition, tout entre en solution, mais bientôt apparaissent quelques cristaux d'acide; on laisse alors refroidir, on essore et on fait cristalliser à deux reprises dans l'acide acétique.

Propriétés. — Petites aiguilles presque blanches, solubles dans l'acide acétique, l'alcool et surtout l'acétone, insolubles dans l'éther, le benzène, la ligroïne, et fondant à 296°; les alcalis les dissolvent rapidement en donnant, lorsqu'ils sont en excès, une solution violacée.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2979;

CO², 0^g,5664; H²O, 0^g,0810.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,2771;

N, 19^{cc},6 à 11°,5 sous 738^{mm}.

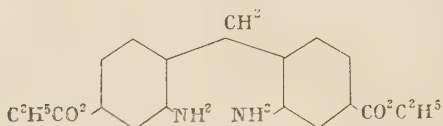
	Trouvé :	Calculé pour C ¹³ H ¹⁰ O ⁸ N ² :
C pour 100	51,85	52,02
H pour 100	3,02	2,89
N pour 100	8,35	8,09

RÉDUCTION DE L'O.O.-DINITRODIPHÉNYLMÉTHANE-
P.P.-DICARBONATE D'ÉTHYLE.

Suivant l'agent réducteur que l'on fait agir sur l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, on peut obtenir soit le composé diaminé correspondant, soit un mélange des dérivés azoïques et azoxyques avec le dérivé diaminé. Ainsi le chlorure stanneux donne exclusivement l'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle; l'amalgame d'aluminium conduit également à l'éther diaminé mélangé toutefois de petites quantités d'éther azoïque et d'éther azoxyque; par contre, le procédé Bamberger¹, au chlorhydrate d'ammoniaque, fournit un mélange contenant une proportion importante d'acide o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.

1. Bamberger, *Berichte*, **36**, 836 (1903).

o.o.-Diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



La réduction par le chlorure stanneux de l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle s'effectue de la façon suivante :

On dissout 10 grammes d'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle dans 300 centimètres cubes d'alcool chaud, et on ajoute peu à peu 60 grammes de chlorure stanneux et 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré ; la température s'élève d'elle-même, de l'alcool distille, tandis qu'on agite vigoureusement. Après une à deux minutes, la réaction terminée se calme ; on refroidit alors la solution, on ajoute 2 volumes d'eau, on filtre, puis on introduit, en refroidissant, assez de lessive de soude étendue de son volume d'eau pour redissoudre l'oxyde d'étain qui s'est d'abord précipité. On essore, on lave à l'eau et on fait recristalliser le produit dans l'alcool, après traitement au noir animal.

10 grammes d'éther nitré ont fourni 7 grammes d'éther aminé, la concentration des solutions mères a donné encore 0^g,86 d'un produit un peu moins pur, soit au total 7^g,86 correspondant à 92,5 % du rendement théorique.

Propriétés. — Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'acétone, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique, peu solubles dans la ligroïne et fondant à 150°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1738 ;

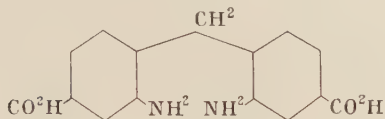
CO², 0^g,4240 ; H²O, 0^g,1049.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,1906 ;

N, 14^{cc},1 à 24° sous 760^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{13}H^{22}O^4N^2$:
C pour 100	65,53	66,66
H pour 100	6,70	6,43
N pour 100	8,25	8,18

**Acide o.o.-diaminodiphénylméthane-
p.p.-dicarbonique.**



L'acide o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique se prépare en saponifiant son éther éthylique, que nous venons de décrire, au moyen de la potasse alcoolique en excès. Il suffit pour cela de faire bouillir quelques instants, de neutraliser ensuite exactement par l'acide acétique, d'essorer, de laver et de faire cristalliser, en portant quelque temps à l'ébullition la solution aqueuse du sel de pyridine.

Propriétés. — Cristaux blancs, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, très solubles dans la pyridine, les acides, les alcalis, et fondant à 329°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1892 ;

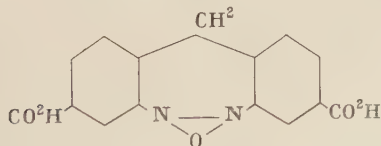
CO², 0^g,4360 ; H²O, 0^g,0883.

Trouvé : Calculé pour $C^{15}H^{14}O^4N^2$:

C pour 100 62,85 62,93

H pour 100 5,18 4,89

**Acide o.o.-azoxydiphénylméthane-
p.p.-dicarbonique.**



La réduction de l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle par la poudre de zinc, le chlorhydrate

d'ammoniaque et l'alcool, à l'ébullition, va nous permettre de préparer le dérivé azoxyque. Fait singulier, cet éther qui vient de si bien résister à l'action du mélange bouillant de chlorure stanneux, d'acide chlorhydrique et d'alcool, va se trouver totalement saponifié en quelques minutes dans cette réaction-ci.

On dissout 1 gramme d'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle dans 35 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 4 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes de solution normale de chlorhydrate d'ammoniaque. On chauffe ensuite à une température voisine de l'ébullition et on ajoute 3 à 4 grammes de poudre de zinc. On agite alors pendant 3 à 4 minutes, puis on porte le tout au bain-marie pendant 3 minutes à l'ébullition. On essore ensuite, on ajoute 10 centimètres cubes de lessive de potasse, puis on fait passer, durant une demi-heure, un rapide courant d'air; la solution fonce d'abord progressivement, puis pâlit à nouveau lorsque l'oxydation est terminée. On filtre, on acidifie, puis on laisse reposer 12 heures; on essore ensuite, on lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool chaud, et on fait enfin cristalliser le produit en faisant bouillir quelques instants la solution aqueuse de son sel de pyridine.

On obtient ainsi en moyenne 0^g,37 de produit pur, soit un rendement de 50 %. Le reste est formé d'acide o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, que l'on régénère facilement par concentration et neutralisation exacte de la solution.

Propriétés. — Cristaux jaune clair, solubles dans l'acide sulfurique concentré, dans la pyridine, dans les alcalis et les carbonates alcalins, insolubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme.

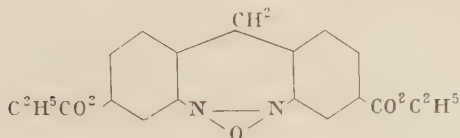
Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1774;

CO², 0^g,3935; H²O, 0^g,0568.

Trouvé : Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁵N² :

C pour 100	60,49	60,40
H pour 100	3,56	3,35

**o.o.-Azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonate
d'éthyle.**



L'acide o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, trop peu soluble dans les solvants neutres, a été rendu plus maniable par éthérification.

L'insolubilité de l'acide o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dans l'alcool, dans l'alcool chlorhydrique et dans l'alcool sulfurique peu concentré en acide, oblige à employer pour l'éthérification un grand excès d'acide sulfurique qui agit ici comme solvant :

On dissout 3 grammes d'acide o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré, en chauffant doucement au bain-marie ; on ajoute ensuite 25 grammes d'alcool, puis on chauffe une heure au bain-marie. On vérifie alors sur une prise d'essai, qu'on précipite par l'eau, puis additionne d'un excès d'ammoniaque, que la majeure partie du produit est bien éthérifiée ; cela fait, on précipite toute la solution par 500 centimètres cubes d'eau, on essore et on fait cristalliser le produit dans l'alcool additionné de quelques gouttes de pyridine. Ces dernières ont pour but de maintenir en solution le produit non éthérifié.

Propriétés. — Aiguilles jaune clair, solubles dans l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme et la pyridine, peu solubles dans l'alcool, le benzène et surtout l'éther. Elles fondent à 224°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1913 ;

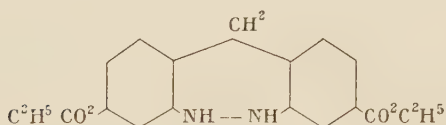
CO², 0^g,4500 ; H²O, 0^g,0915.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,2383 ;

N, 16^c,9 à 14° sous 745^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^5N^2$:
C pour 100	64,15	64,40
H pour 100	5,31	5,08
N pour 100	8,16	7,90

o.o.-Hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



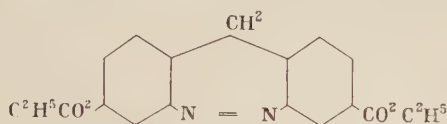
L'o.o.-hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle s'obtient facilement en réduisant l'éther azoxyque par l'acide acétique et la poudre de zinc.

On traite 1 gramme d'o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle par 16 grammes d'acide acétique, 1 gramme de poudre de zinc et 6 grammes d'eau, puis on chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration. On décante ensuite, on épuise la poudre de zinc par une solution acétique de même concentration, puis on précipite le produit par 300 centimètres cubes d'eau. On essore, lave à l'eau et fait recristalliser rapidement le composé dans l'alcool dilué.

Propriétés. — Aiguilles blanches, très solubles dans le chloroforme et l'acide acétique, solubles dans le benzène et dans l'alcool, insolubles dans la ligroïne et fondant à 165°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^s,1834 ;
N, 13^{cc},3 à 15° sous 748^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{19}H^{20}O^4N^2$:
N pour 100	8,33	8,23.

o.o.-Azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle

L'o.o.-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle se prépare en dissolvant 1 gramme du dérivé hydrazoïque obtenu précédemment, dans 10 centimètres cubes de chloroforme, puis ajoutant 1 gramme d'oxyde jaune de mercure; on porte quelques instants à l'ébullition, on essore, on chasse la majeure partie du solvant et on fait cristalliser le produit dans un mélange de chloroforme et d'alcool.

Propriétés. — Paillettes jaune vif, très solubles dans le chloroforme, solubles dans la pyridine et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, et fondant à 233°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,2256;

N, 17°, 0 à 16° sous 744^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁸ O ⁴ N ² :
N pour 100	8,55	8,28

ACTION DES AGENTS DE BENZIDINATION.

L'action des agents de benzidination sur les composés qui viennent d'être décrits va se trouver différente de ce qui a été observé jusqu'ici dans la série du diphenylméthane. Avec le chlorure stanneux et l'o.o.-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, on obtient encore le dérivé diaminé, provenant d'une simple réduction des groupements azoïques; mais, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, il n'a été possible d'isoler aucun composé, en dehors des produits d'oxydation et de saponification de ce dérivé hydrazoïque.

Constitution de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.

On sait que, dans la série du benzène, une fonction nitrée se place de préférence en méta par rapport aux fonctions nitriles ou acides, et, d'autre part, que, dans la série du diphénylméthane, les substitutions ont lieu de préférence en ortho ou en para par rapport à la liaison. Si donc, dans ce dernier cas, la position para est occupée précisément par un des groupements désignés ci-dessus, une nitration ne pourra plus avoir lieu qu'en une seule position : en ortho par rapport à la liaison et en méta par rapport aux carboxyles.

Le raisonnement théorique nous conduit donc déjà à conclure à la position ortho des groupements nitrés de l'acide dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique ; il fallait néanmoins en vérifier expérimentalement le fait.

Les premiers procédés mis en œuvre, qui, toutefois, ne me permirent pas d'obtenir le résultat cherché, peuvent se ramener à deux groupes différents de réaction :

1° Essais pour éliminer les groupements carboxyles des acides o.o.-dinitro- ou o.o.-diamino-diphénylméthane-p.p.-dicarbonique.

Chauffés dans la quinoléine, ou avec de la chaux, ces acides ne perdirent pas régulièrement leurs carboxyles, et ne purent par suite être identifiés avec aucun des dérivés dinitrés du diphénylméthane.

2° Essais pour transformer les fonctions carboxyles des acides o.o.-dinitro- ou o.o.-diamino-diphénylméthane-p.p.-dicarbonique en fonctions aminées.

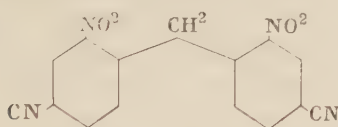
Ni le procédé d'Hoffmann par l'intermédiaire de l'amide, ni celui de Curtius au moyen de l'hydrazide, ne me permirent d'arriver au résultat voulu.

Le procédé qui m'a enfin permis de réussir consiste essentiellement à partir de l'o.o.-dinitro-p.p.-diamino-diphénylméthane dont la constitution a été établie par

Schnitzpahn¹. On le diazote et on le traite par le cyanure cuivreux de façon à obtenir le nitrile que l'on saponifie. L'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, ainsi préparé, est identique à l'acide provenant de la nitration directe de l'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique.

La position ortho-ortho des deux groupements nitrés se trouve donc ainsi nettement établie.

o.o.-Dinitrodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.



Le nitrile dont il vient d'être question pour établir la position des groupements nitrés de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, se prépare de la manière suivante :

On diazote à 0°, 15 grammes d'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane dans 23 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 90 grammes d'eau, par 8^g,4 de nitrite de soude dans 45 grammes d'eau que l'on ajoute peu à peu en agitant mécaniquement pendant une heure.

D'autre part, on prépare du cyanure cuivreux en dissolvant 28^g,3 de sulfate de cuivre cristallisé, dans 73 grammes d'eau, et en ajoutant, vers 60°, 31^g,5 de cyanure de potassium, dissous également dans 75 grammes d'eau. On opère sous une bonne hotte pour éviter le dégagement dans le laboratoire des vapeurs de cyanogène.

C'est dans ce mélange, porté à 95°-100° au moyen d'un bain de sel, que l'on ajoute, par un entonnoir à brome, le diazoïque en mince filet, d'une façon continue et en agitant énergiquement. Lorsque l'addition du diazoïque est ter-

1. Pour démontrer la position des groupements nitrés dans l'o.o.-dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane, Schnitzpahn (*Prak. Chem.*, [2], 65, 321 (1902), a d'abord éliminé les groupements -p.p.-aminés dont les positions étaient connues, puis il a oxydé le composé ainsi obtenu par l'acide chromique en solution acétique et a identifié le produit de l'oxydation avec l'o.o.-dinitrobenzophénone fondant à 188°.

minée, on refroidit la masse sous l'eau, on essore et on lave le résidu à l'eau, à l'acide chlorhydrique, puis de nouveau à l'eau jusqu'à réaction neutre. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 110° , puis extrait deux fois avec 100 centimètres cubes de benzène ; on essore, on chasse ensuite le solvant, puis on reprend le résidu par l'éther qui dissout aisément les huiles et dans lequel le produit est très peu soluble. Finalement on essore, on lave à l'éther et on fait recristalliser dans l'alcool après traitement au noir animal.

Propriétés. — Cristaux jaunes, solubles dans l'acétone, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther et fondant à 195° .

Analyse. — Combustion : Matière, $0^{\circ}, 1777$;

CO^2 , $0^{\circ}, 3814$; H^2O , $0^{\circ}, 0454$.

Dosage d'azote : Matière, $0^{\circ}, 1760$;

N, $27^{\circ}, 3$ à 10° sous 752^{mm} .

	Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^4\text{N}^4$:
C pour 100	58,53	58,44
H pour 100	2,83	2,59
N pour 100	18,30	18,18

Saponification. — L'hydrolyse s'effectue en dissolvant 1 gramme d'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dinitrile dans 20 grammes d'acide sulfurique concentré, additionnés de 10 % d'eau. On chauffe 20 heures au bain d'huile à 150° , puis on ajoute en refroidissant 50 centimètres cubes d'eau et ensuite de l'ammoniaque jusqu'à réaction nettement alcaline. On traite alors au noir animal, on filtre et on précipite l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique par l'acide sulfurique. Il suffit ensuite d'essorer, de laver et de faire cristalliser deux fois le produit dans l'acide acétique.

Les propriétés de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique et de ses dérivés sont identiques à celles des composés obtenus par l'autre méthode : réduit et éthé-

rifié, il donne en effet un o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle identique; réduit et diazoté, il fournit un bis-azoïque entièrement semblable aux produits qui seront étudiés plus loin.

CHAPITRE III

Recherches dans la série du diphénylthane.

Mes recherches dans cette série, sur la benzidination, ont porté sur l'o.o.-azodiphénylthane, obtenu par réduction de l'o.o.-dinitrodiphénylthane.

L'o.o.-dinitrodiphénylthane a été isolé pour la première fois et avec un faible rendement par Reissert¹, de la réaction de l'acide o.-nitrophénylpyruvique sur la lessive de soude. Il a été ensuite préparé par Busch et Weiss², en décomposant par l'oxyde de mercure la bis-nitrobenzylhydrazine, obtenue elle-même par l'action de l'hydrazine sur le chlorure d'o.-nitrobenzyle.

C'est ce dernier mode de préparation que j'ai utilisé; néanmoins, comme les auteurs ne donnent pas d'indications suffisamment précises sur la façon de procéder, je décrirai tout au long le mode opératoire en signalant à l'occasion toutes les précautions qu'il est utile de prendre.

Après différents essais infructueux, je me suis rendu compte que la réduction de l'o.o.-dinitrodiphénylthane en o.o.-azodiphénylthane ne se faisait que dans des conditions bien déterminées, dont j'indiquerai la pratique plus loin, mais qui en principe consistent simplement à réduire le dérivé nitré par la poudre de zinc en milieu hydroalcoolique, en présence de baryte fonctionnant comme alcali.

Le chlorure stanneux, fonctionnant comme agent de

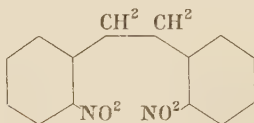
1. Reissert, *Berichte*, **30**, 1039 (1897).

2. Busch et Weiss, *Berichte*, **33**, 2705 (1900).

benzidination, réagit sur l'o.o.-azodiphénylthane, en donnant cette fois encore le dérivé aminé, c'est-à-dire, dans le cas présent, l'o.o.-diaminodiphénylthane. La réaction est donc entièrement semblable à celle qui a lieu dans la série du diphénylméthane.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'o.o.-hydrazodiphénylthane est plus difficile à définir; je suis bien parvenu, en opérant comme dans les cas précédents, à isoler un produit cristallisé, incolore, azoté, faiblement basique et fondant à 230°, mais en quantité si insignifiante qu'il ne m'a pas été possible de poursuivre plus loin son étude.

o.o.-Dinitrodiphénylthane.



La préparation de la bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine qui, traitée par l'oxyde de mercure, se transformera en o.o.-dinitrodiphénylthane, s'effectue de la façon suivante :

On dissout 150 grammes de chlorure d'o.-nitrobenzyle dans 800 centimètres cubes d'alcool, puis, la température étant voisine de 15° à 20°, on fait tomber 50 grammes d'hydrate d'hydrazine bouillant à 117°-120°. On laisse ensuite reposer une semaine en maintenant la température entre 10° et 12°.

Une partie du chlorure d'o.-nitrobenzyle se dépose bientôt, mais au bout de 2 ou 3 jours, sous l'influence des agitations que l'on renouvelle plusieurs fois par jour, il rentre à nouveau en solution. Au bout de 15 à 24 heures seulement de contact, on aperçoit déjà dans le liquide de belles aiguilles de chlorhydrate d'hydrazine dont la quantité augmente rapidement.

Le chlorure d'o.-nitrobenzyle vient à peine d'entrer en

solution que déjà, si la température est convenable, la bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine précipite abondamment; si cette précipitation ne se produisait pas spontanément après 2 ou 3 jours d'attente, il faudrait la déterminer soit en refroidissant la solution, soit en l'amorçant. Au bout d'une semaine en tout, la précipitation de la bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine est entièrement terminée. Abandonnée à elle-même, la solution déposera peu à peu, dans la suite, la tri-o.-nitrobenzyl-hydrazine.

On essore la partie solide qui contient la plus grande partie de la bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine ainsi qu'un bon tiers de l'hydrazine mise en œuvre. La solution peut être distillée, et l'alcool régénéré, servir à une nouvelle opération; quant à l'hydrazine restée en solution, il suffit de la précipiter par l'acide sulfurique et d'essorer le sulfate d'hydrazine formé.

La bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine est lavée à l'alcool, puis à l'éther pour entraîner les dernières traces de chlorure d'o.-nitrobenzyle, on la reprend ensuite 2 ou 3 fois par une petite quantité d'eau qui dissout l'hydrazine. Evaporée, cette dernière solution fournit environ 25 grammes de monochlorhydrate d'hydrazine fondant en effet à 91°.

La bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine qui reste sur l'essoreuse, dissoute à chaud dans l'acide chlorhydrique dilué, est, après filtration, reprécipitée par la potasse; on laisse reposer, on essore, on lave et on fait enfin cristalliser le produit dans l'éther où il est peu soluble.

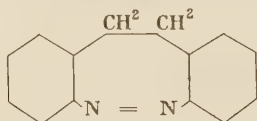
On obtient ainsi 33 grammes de base pure, soit un rendement de 25 %.

Transformation de la bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine en o.o.-dinitrodiphényléthane. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on dissout 30 grammes de bis-o.-nitrobenzyl-hydrazine dans 125 centimètres cubes de chloroforme et on ajoute peu à peu 50 grammes d'oxyde jaune de mercure. La température s'élève et le chloroforme distille. La réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus

de dégagement gazeux ; on essore et on concentre alors la solution à 50 centimètres cubes ; l'o.o.-dinitrodiphényl-éthane cristallise par refroidissement.

On obtient ainsi après une nouvelle concentration des solutions mères, et recristallisation dans le chloroforme, 14^s,5 de produit pur fondant à 122°, soit un rendement de 53,4 %. Le reste est constitué par un composé d'aspect cireux, contenant vraisemblablement une notable quantité de produit, mais d'où il ne semble pas facile de l'extraire.

o.o.-Azodiphényléthane.



La réduction de l'o.o.-dinitrodiphényléthane ne se produit que dans des conditions bien déterminées ; aussi, avant de réussir, divers procédés avaient-ils été employés sans succès.

C'est ainsi que : 1° La potasse alcoolique¹ donne ici une huile rouge soluble dans les alcalis.

2° La soude en solution hydroalcoolique², additionnée de poudre de zinc, procure une poudre rouge incristallisable.

3° L'amalgame d'aluminium³, en solution étherée, fournit une huile rouge insoluble dans les alcalis.

4° La poudre de zinc en solution hydroalcoolique, et en présence de chlorure de calcium⁴, ou de chlorure d'ammonium⁵, conduisit au dérivé aminé, déjà décrit par Thiele et Holzinger⁶ et par Busch et Weiss⁷.

1. Zinin, *Prak. Chem.*, [1], 36, 98 (1845).

2. Alexeyeff, *Zeitsch. Chem.* (1868), 497.

3. Cohen et Ormandy, *British Association*, 550 (1889).

— *Berichte*, 28, 1505 (1895).

Wislicenius et Kaufmann, *Berichte*, 28, 1323 (1895).

4. Wohl, *Berichte*, 27, 1432 (1894).

Bamberger, *Berichte*, 27, 1347, 1549 (1894).

5. Bamberger, *Berichte*, 36, 836 (1903).

6. Thiele et Holzinger, *Annalen*, 305, 96 (1899).

7. Busch et Weiss, *Berichte*, 33, 2709 (1900).

5° Le sulfure de sodium en solution alcoolique¹ est ici sans action.

Ce n'est qu'en modifiant le deuxième procédé, en y substituant la baryte, qui a peu d'action nuisible sur les produits en réaction, à la soude qui les altère rapidement, qu'il fut possible d'obtenir l'o.o.-azodiphényléthane.

Pour effectuer la réduction, on dissout, d'une part, 2 grammes d'o.o.-dinitrodiphényléthane dans 60 grammes d'alcool, et, d'autre part, 3^s,5 d'hydrate de baryum dans 40 grammes d'eau. On mélange les solutions bien chaudes, et on ajoute, peu à peu, 8 grammes de poudre de zinc; on chauffe ensuite au bain-marie à une bonne ébullition. Au début la mousse du mélange chauffé est blanche, mais peu à peu elle jaunit et atteint son maximum de coloration après 30 à 40 minutes de chauffe; elle se décolore ensuite rapidement. Lorsque ce but est atteint, on essore et on oxyde l'hydrazoïque formé, par l'oxyde de mercure; on précipite alors la baryte par un courant de gaz carbonique, on porte à l'ébullition après avoir additionné la solution de 1 gramme de noir animal, on essore et on chasse au bain-marie la majeure partie de l'alcool, puis on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique au dixième et on laisse refroidir.

L'amine qui s'est formée en notable proportion dans la réduction, transformée maintenant en sulfate, d'ailleurs peu soluble dans l'eau, va être éliminée facilement. La masse est extraite à plusieurs reprises par l'éther et la solution aqueuse séparée au moyen d'un entonnoir à décantation. On filtre l'éther, on le lave, puis on le chasse; l'o.o.-azodiphényléthane se dépose alors cristallisé. Pour le purifier, on le redissout dans 30 à 40 centimètres cubes d'une solution hydroalcoolique à 50 %, puis, après traitement au noir animal, on laisse reposer.

L'o.o.-azodiphényléthane cristallise en belles aiguilles, tandis que la solution se trouble et laisse déposer une

1. Ullmann, *Berichte*, **37**, 23 (1904).

petite quantité de produit huileux. On essore, on écrase les cristaux sur une assiette poreuse et on les fait recristalliser dans l'alcool aqueux. Le produit est finalement séché à 80°-90°.

On obtient ainsi 0^s,5 de produit pur, correspondant à 33 % du rendement théorique. Le reste est formé d'o.o.-diaminodiphényléthane et de l'huile que l'on vient d'éliminer.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène, l'acide acétique, moins solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau. Difficilement entraînable à la vapeur d'eau, l'o.o.-azodiphényléthane se sublime aisément au-dessus de 120°; il fond à 112°,5.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^s,2483;

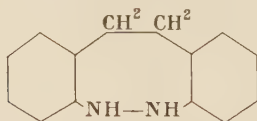
CO², 0^s,7332; H²O, 0^s,1318.

Dosage d'azote : Matière, 0^s,1715;

N, 20°,0 à 13° sous 752^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² N ² :
C pour 100	80,53	80,76
H pour 100	5,89	5,76
N pour 100	13,51	13,46

o.o.-Hydrazodiphényléthane.



On prépare l'o.o.-hydrazodiphényléthane en réduisant le dérivé azoïque correspondant par la poudre de zinc en présence de baryte.

On dissout, d'une part, 1 gramme d'o.o.-azodiphényléthane dans 40 centimètres cubes d'alcool, et, d'autre part, 4 grammes de baryte hydratée dans 40 centimètres cubes d'eau. On mélange les solutions bouillantes et on ajoute 3 grammes de poudre de zinc, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration de la mousse produite par

l'ébullition du liquide, ce qui exige 2 à 3 minutes environ. On essore ensuite la solution, et on la verse rapidement dans 400 centimètres cubes d'eau additionnée de 4 grammes d'acide acétique. On laisse reposer, on essore, puis on imbibé le précipité de quelques gouttes d'alcool et on l'écrase sur une assiette poreuse. On fait ensuite cristalliser l'o.o.-hydrazodiphénylthane dans peu d'alcool, après traitement au noir animal.

Propriétés. — Cristaux blanc jaunâtre, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne, l'acide acétique, et fondant à 151°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,1413 ;

N, 16^{cc},3 à 15° sous 757^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹⁴H¹⁴N² :

N pour 100

13,40

13,33

ACTION DES AGENTS DE BENZIDINATION.

Comme je l'ai indiqué précédemment, l'acide chlorhydrique réagit sur l'o.o.-hydrazodiphénylthane en donnant de très petites quantités d'un produit cristallisé, incolore, azoté, faiblement basique et fondant à 230°. Le reste est principalement formé de l'hydrazoïque primitif non modifié et du produit d'oxydation de ce composé.

D'autre part, le chlorure stanneux en solution chlorhydrique réagit à l'ébullition sur l'o.o.-azodiphénylthane, exactement comme dans la série du diphénylméthane, réduisant simplement le groupement azoïque en groupements aminés et donnant naissance à l'o.o.-diaminodiphénylthane. En effet, après extraction à l'éther de la solution réductrice, rendue au préalable alcaline par un excès de soude, puis élimination complète du solvant, on obtient une huile qui cristallise lentement et fond ensuite à 68°. Le composé ainsi obtenu a été identifié avec l'o.o.-diaminodiphénylthane préparé par Busch et Weiss¹ et par Thiele et Holzinger².

1. Busch et Weiss, *Berichte*, **33**, 2709 (1900).

2. Thiele et Holzinger, *Annalen*, **305**, 97 (1899).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, j'ai étudié l'effet des agents de benzidination sur les composés azoïques et hydrazoïques, aromatiques et symétriques, qui possèdent une liaison ou une chaîne grasse unissant deux noyaux benzéniques.

Mes recherches ont d'abord porté sur les dérivés o.o.-dinitrés du diphényle, du p.p.-diaminodiphénylméthane, du p.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane, du diphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et du diphényléthane.

En modifiant la façon d'effectuer la nitration du p.p.-diaminodiphénylméthane, j'ai pu réduire le nombre des opérations de purification de ce composé, et faire passer le rendement de 58,3 %¹ à 90 % de la théorie.

Ces composés nitrés furent ensuite réduits successivement à l'état d'azoxyques, d'azoïques et d'hydrazoïques; pour parvenir à ce résultat, je dus employer, pour ainsi dire, chaque fois, un procédé de réduction différent, et même, pour obtenir l'o.o.-azodiphényléthane et l'o.o.-azop.p.-tétraméthyldiaminodiphénylméthane, il me fallut modifier les méthodes habituelles, en substituant, dans le premier cas, un métal alcalino-terreux à un métal alcalin, et en opérant, en second lieu, la réduction en milieu pyridique.

On a vu, au début de ces recherches, que les agents de benzidination étaient sans action sur l'o.o.-hydrazodiphényle. D'autre part, j'ai montré que sur tous les composés azoïques des autres séries, la solution bouillante de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique agissait régulièrement, et qu'elle avait pour effet de réduire les fonctions azoïques en fonctions amines, mais sans produire de benzidination. Cette réaction générale a été appliquée à l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane, à l'o.o.-azo-

1. Schnitzpahn, *Prak. Chem.* [2], **65**, 315 (1902).

p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane, à l'o.o.-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, à l'o.o.-azodiphényléthane.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant sur les hydrazoïques m'a conduit à des résultats variables, mais, dans certains cas, elle donne lieu à une condensation acridinique, ainsi que je l'ai montré pour l'o.o.-hydrazo-p.p.-diaminodiphénylméthane, et aussi pour l'o.o.-hydrazo-p.p.-tétraméthylldiaminodiphénylméthane. Cette réaction ne paraît toutefois se réaliser que lorsque les substitutions sur le noyau sont nettement électropositives.

Comme on le voit, les réactions sont essentiellement différentes de celles qu'on observe dans la série du benzène, puisque, en aucun cas, je n'ai constaté de benzidination.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LES BIS-AZOÏQUES DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE

CHAPITRE PREMIER

Mode de formation et propriétés générales des bis-azoïques.

Cette deuxième partie sera divisée en deux chapitres ; dans le premier, j'étudierai le mode de formation des bis-azoïques et leurs propriétés en général ; dans le second, j'examinerai l'action particulière qu'exercent sur ces composés certains acides minéraux.

Les bis-azoïques s'obtiennent en faisant simplement agir l'acide azoteux sur certains dérivés o.o.-diaminés du diphenylméthane.

Le but de cette diazotation était de transformer l'o.o.-diaminodiphenylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle en un dérivé, soit du fluorène, soit du xanthène, réactions qui doivent être considérées comme normales : en effet, lorsqu'on diazote l'o.-aminodiphenylméthane¹, l'o.-aminobenzophénone² ou l'o.o.-diaminobenzophénone³, on obtient des dérivés du fluorène. MM. Haller et Guyot⁴, après avoir réuni les exemples précédents, épars jusque-là dans la littérature chimique, font réagir l'acide azoteux sur l'hexaméthyltriaminotriphenylméthane-o.-aminé. Sui-

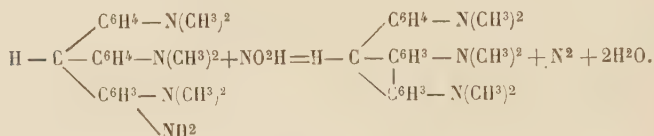
1. Fischer et Schmidt, *Berichte*, **27**, 2786 (1894).

2. Staedel, *Berichte*, **27**, 3363 (1894).

3. Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.* [3], **25**, 562, 750 (1901).

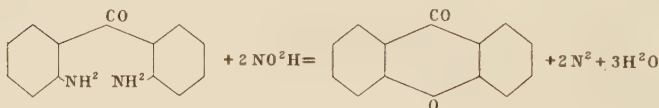
4. — *Comptes rendus*, **132**, 1527 (1901).

vant les conditions de la réaction; suivant les acides employés et leurs dilutions, ces auteurs obtiennent en quantité variable la leucobase du violet cristallisé, hydroxylée ou monochlorée, suivant qu'ils opèrent en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dilués; mais, en employant l'acide sulfurique concentré, la réaction change, et ils obtiennent principalement l'hexaméthyltriaminophénylfluorène ou hexaméthyltriaminodiphénylène-phénylméthane, qui prend naissance suivant la réaction :



MM. Guyot et Granderye¹ poursuivirent ces recherches en étudiant le dérivé o.-aminé du vert malachite et obtinrent des résultats analogues.

Une autre réaction, qui aurait également pu se produire, était l'obtention de dérivés du xanthène; en effet, si l'on diazote par exemple à 100°, en solution fortement sulfurique, l'o.o.-diaminobenzophénone, on obtient principalement de la xanthone², suivant la formule :



La première de ces réactions m'aurait ainsi conduit à l'oxyfluorène-p.p.-dicarbonate d'éthyle, et cette dernière naturellement au xanthène-p.p.-dicarbonate d'éthyle, mais on n'observe en réalité ni l'une, ni l'autre de ces deux réactions. La réaction qui se rapproche le plus de celle que je vais décrire maintenant, a été réalisée par Pschorr³, en diazotant l'o.-aminopapavérine; il obtint

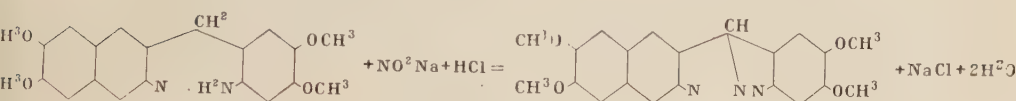
1. Guyot et Granderye, *Bull. Soc. chim.* [3], **27**, 650 (1902).

— *Comptes rendus*, **137**, 413 (1903).

2. Staedel, *Berichte*, **27**, 3362 (1894).

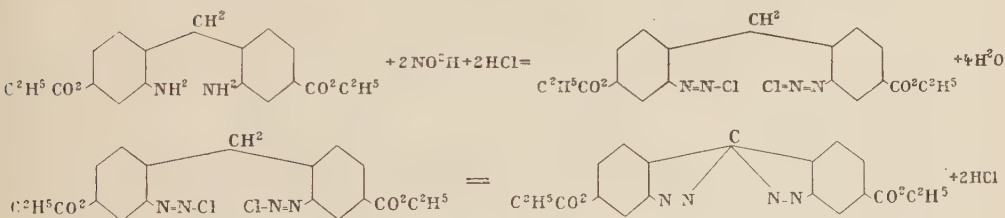
3. Pschorr, *Berichte*, **37**, 1926 (1904).

de la sorte un composé qu'il désigna sous le nom de diazo-papavérine; la réaction est la suivante :



Si nous examinons maintenant, de plus près, l'action de l'acide azoteux sur l'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, nous observons tout d'abord que, si l'on ajoute une solution aqueuse de nitrite de soude, à une solution très acide et suffisamment refroidie de l'amine, il se développe une coloration jaune, sans qu'il se produise toutefois de précipité; dans ces conditions, il s'est formé le dérivé tétrazoïque normal, ainsi qu'on peut le vérifier en le copulant sur une amine ou un phénol et en particulier sur le naphtol disulfonate de soude (sel R); puis, peu à peu, soit avec le temps, soit plus rapidement par élévation de la température, le dérivé tétrazoïque se détruit en donnant naissance à un produit jaune, cristallisé, qui se dépose plus ou moins vite dans la solution et qui est un bis-azoïque interne ou endo-bis-azoïque.

Les réactions successives peuvent s'exprimer ainsi :



Il y a lieu de remarquer que, à aucun moment de la réaction, on n'observe de dégagement de gaz, mais seulement la formation d'un tétrazoïque soluble, puis la précipitation d'un composé solide; d'autre part, si l'on n'emploie qu'une seule molécule d'azotite de soude au lieu des deux molécules qui sont nécessaires à la réaction, la moitié du chlorhydrate d'amine introduit se retrouve dans la solution, ce qui nous montre que la réaction a lieu simultanément

ment sur les deux fonctions diazotées de la même molécule.

En effectuant la diazotation à chaud, même en solution fortement sulfurique, on obtient toujours le même composé, or l'on sait que c'est dans ces conditions que l'on obtient habituellement le mieux les dérivés du fluorène et du xanthène; on peut donc en conclure que la formation de tels composés n'est pas possible ici.

Après avoir reconnu et étudié cette réaction, j'ai voulu la généraliser dans la série du diphenylméthane, cherchant surtout à voir quelle était l'influence de la nature des substitutions sur la formation de tels composés. J'ai ainsi été amené à la conclusion suivante : la formation des bis-azoïques est d'autant plus facile que les substitutions sur le noyau sont plus électro-négatives, et inversement, la quantité de produits phénoliques qui se forme, augmente avec l'électro-positivité du noyau.

En faisant réagir l'acide azoteux successivement sur :

- l'acide o.o.-diaminodiphenylméthane-p.p.-dicarbo-
nique,
- l'o.o.-diaminodiphenylméthane-p.p.-dinitrile,
- l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphenylméthane,
- l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphenylmé-
thane,
- l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthyldiaminodiphenyl-
méthane,

composés qui sont ici rangés d'après la nature plus ou moins électro-négative de leurs substitutions, il m'a en effet été facile de constater que le rendement en bis-azoïque ne cesse de décroître du premier terme jusqu'au dernier. Et même, chez le dernier composé de la série, il n'a pas été possible de provoquer la formation du bis-azoïque et seuls les produits décrits par Biehringer¹ ont pu être isolés.

En dehors de ces composés, j'ai également étudié l'action de l'acide azoteux sur l'o.o.-diaminodiphenylméthane,

1. Biehringer, *Prak. Chem.* [2], **54**, 241 (1896).

mais, par suite de la difficulté de préparer ce dernier composé, la quantité du produit final obtenu fut très faible, et j'ai seulement pu reconnaître, au dérivé, des propriétés analogues à celles des autres bis-azoïques de la série et déterminer son point de décomposition qui est situé à 210°.

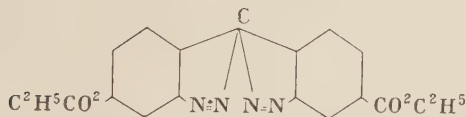
Les bis-azoïques sont des produits stables, en général très peu solubles, et ne se dissolvant guère que dans les composés à point d'ébullition suffisamment haut, ou à poids moléculaire élevé, comme la pyridine, le nitrobenzène, le phénol.

Ces bis-azoïques, pour la plupart, fondent en se décomposant à température élevée, quelques-uns d'entre eux fusent au-dessus de 300°. Les agents de réduction les transforment en composés bis-hydrazoïques qui sont stables en solution neutre ou acide, mais qui, traités en solution alcaline par l'oxyde de mercure, redonnent le bis-azoïque d'où l'on est parti.

Je vais maintenant passer à la description particulière des bis-azoïques en suivant l'ordre ci-dessous :

- A. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonaté d'éthyle.
- B. — Acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.
- C. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.
- D. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.
- E. — Bis - azo - p.p. - diacétyldiaminodiphénylméthane.

A. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



Pour préparer le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbo-

nate d'éthyle, on dissout 4^g,3 d'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; l'amine se dissout tout d'abord, puis souvent son chlorhydrate précipite rapidement, mais il n'y a pas lieu de se préoccuper de la chose, car la diazotation se poursuit malgré cela aussi rapidement.

On ajoute alors 1^g,2 de nitrite de soude, dissous dans très peu d'eau; cette quantité de nitrite correspond à plus de 2 molécules (théoriquement 0^g,9), pour 1 molécule d'amine, mais il n'y a aucun inconvénient à en employer un excès et cela permet de parer aux pertes en acide azoteux qui peuvent se produire, quand on ajoute la solution de nitrite de soude dans l'acide chlorhydrique concentré.

En effectuant la diazotation vers 0° et laissant ensuite la solution reposer 12 heures, on obtient un produit bien cristallisé et par suite s'essorant rapidement; peu à peu, en effet, le tétrazoïque se détruit et le bis-azoïque apparaît en aiguilles jaunes bien formées.

On ajoute ensuite 2 volumes d'eau et on chauffe 1 ou 2 heures au bain-marie de façon à provoquer la transformation complète du tétrazoïque, puis on laisse refroidir; on essore; on lave à l'eau et on fait cristalliser le produit dans la pyridine.

Le rendement en dérivé pur est de 4^g,2, soit 85,5 %.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, solubles dans le phénol, dans le nitrobenzène bouillant, peu solubles dans la pyridine, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme, la ligroïne, et fondant en se décomposant à 280°. Elles sont réduites par le chlorure stanneux en un composé incolore qui, en solution alcaline, réduit à son tour l'oxyde de mercure en redonnant le bis-azoïque d'où l'on est parti. Les acides sulfurique et chlorhydrique réagissent d'une façon intéressante qui sera examinée plus loin en détail.

Analyse. — Combustions :Matière, 0^g,2252 ; CO², 0^g,5155 ; H²O, 0^g,0856.Matière, 0^g,2040 ; CO², 0^g,4683 ; H²O, perdue.

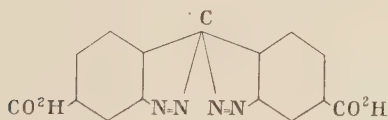
Dosages d'azote :

Matière, 0^g,2103 ; N, 28[°],9 à 14[°] sous 745^{mm}.Matière, 0^g,2277 ; N, 31[°],1 à 15[°],5 sous 752^{mm}.Trouvé : Calculé pour C¹⁹H¹⁰O⁴N⁴ :

	I	II	
C pour 100	62,43	62,54	62,63
H pour 100	4,22	—	4,39
N pour 100	15,77	15,72	15,38

Cryoscopie :Matière, 0^g,5801 ; Phénol (K=74), 12^g,53 ; Abaissement, 0[°],96.*Poids moléculaire* :

Trouvé :	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁰ O ⁴ N ⁴ :
356	364.

**B. — Acide bis-azodiphénylméthane-
p.p.-dicarbonique.**

La marche à suivre pour la préparation de l'acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique peut être exactement copiée sur celle du bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle ; néanmoins, dans certains cas, il peut être utile d'avoir à sa disposition une méthode plus rapide, quitte à sacrifier un peu du rendement, aussi indiquerai-je le procédé suivant :

On dissout 5 grammes d'acide o.o.-diaminodiphényl-

méthane-p.p.-dicarbonique, dans 50 grammes d'acide chlorhydrique additionné de son volume d'eau, ou dans 50 grammes d'une solution sulfurique contenant 1 partie d'acide concentré pour 6 parties d'eau, puis on ajoute peu à peu, à une température voisine de 80° , $2^{\text{e}}, 3$ de nitrite de soude sec, on agite et on laisse refroidir; il suffit ensuite d'essorer, de laver et de faire cristalliser le produit dans la pyridine.

Le composé que l'on obtient ainsi par cristallisation est non l'acide libre, mais bien un sel de pyridine, à peine soluble dans ce véhicule froid, mais soluble dans l'eau; le séchage à 100° suffit pour décomposer ce sel, et l'acide pur reste cristallisé. On obtient ainsi $4^{\text{e}}, 5$ d'acide bis-azo-diphénylméthane-p.p.-dicarbonique, ce qui correspond à un rendement de $83,6\%$. Le reste est formé de produits vraisemblablement phénoliques, car, solubles dans les lessives alcalines, on parvient à les reprécipiter en partie par le gaz carbonique.

Propriétés. — Fines aiguilles jaunes, peu solubles dans la pyridine, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne; ne fondant pas mais fusant au-dessus de 300° .

Analyse. — Combustion : Matière, $0^{\text{e}}, 1693$;

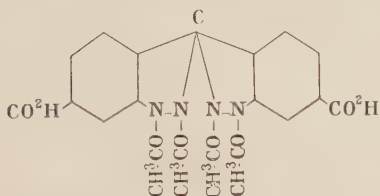
CO_2 , $0^{\text{e}}, 3629$; H_2O , $0^{\text{e}}, 0428$.

Dosage d'azote : Matière, $0^{\text{e}}, 1328$;

N, $20^{\text{e}}, 6$ à 14° sous 756^{mm} .

	Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^4\text{N}^4$:
C pour 100	58,45	58,44
H pour 100	2,80	2,59
N pour 100	18,07	18,18

**Acide bis-diacétylhydrazodiphénylméthane-
p.p.-dicarbonique.**



J'ai indiqué précédemment que les bis-azoïques donnaient des produits de réduction, l'acide bis-diacétylhydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique en est un exemple. Ce composé provient en effet de la réduction de l'acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique en acide bis-hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, puis acétylation de ce dernier composé par l'anhydride acétique.

L'acide bis-hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique libre possède vraisemblablement un très faible pouvoir de cristallisation ; si l'on traite en effet, par l'oxyde de mercure, le produit brut de la réduction, on obtient à nouveau l'acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique avec un bon rendement ; malgré cela, qui nous montre que le bis-hydrazoïque est déjà sensiblement pur, on ne peut parvenir à l'obtenir cristallisé. On parvient toutefois à isoler le dérivé tétracétylé en opérant de la manière suivante :

On dissout 1 gramme d'acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dans 45 grammes de pyridine additionnés de 160 grammes d'eau et de 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe vers 40° et l'on ajoute 4 grammes de poudre de zinc. On agite quelques instants, la solution se décolore et au bout de 1 minute la réduction est terminée. On essore, puis on précipite le composé par un excès d'acide chlorhydrique ; on essore à nouveau, on lave et finalement on sèche le produit vers 110°.

On chauffe alors le composé ainsi obtenu pendant 6 à

8 heures au bain-marie avec 5 à 6 grammes d'anhydride acétique, puis on précipite par l'eau en fractionnant, les impuretés se déposant les premières. On fait ensuite cristalliser le produit dans un mélange d'acide acétique et d'alcool.

Propriétés. — Petites aiguilles blanc jaunâtre, solubles dans l'acide acétique, très peu solubles dans le benzène, insolubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1843 ;

CO², 0^g,3875 ; H²O, 0^g,0714.

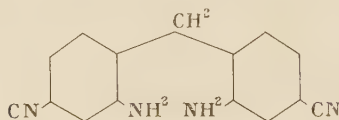
Dosage d'azote : Matière, 0^g,1426 ;

N, 14[°],4 à 13[°] sous 748^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ²³ H ²⁰ O ⁸ N ⁴ :
C pour 100	57,34	57,50
H pour 100	4,31	4,16
N pour 100	11,68	11,66

C. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.

o.o.-Diaminodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.



L'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dinitrile qui, par diazotation, donne naissance au bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile, s'obtient aisément en réduisant par le chlorure stanneux l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dinitrile précédemment décrit.

Pour cela, on dissout 1 gramme de ce dernier composé dans 8 centimètres cubes d'alcool, puis on ajoute 6 grammes de chlorure stanneux et 4 grammes d'acide chlorhydrique concentré ; on porte alors quelques instants à l'ébullition, on additionne le tout de 100 centimètres cubes d'eau, on filtre, puis on ajoute un excès de lessive de

potasse, on essore, on lave et on fait enfin cristalliser le produit dans l'alcool.

Propriétés. — Cristaux jaune clair, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et fondant à 236°.

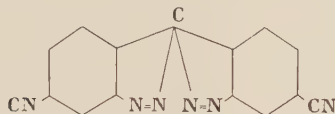
Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,1674 ;

N, 32^{cc},7 à 14° sous 758^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹⁵H¹²N⁴ :

N pour 100	22,81	22,58
------------	-------	-------

Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.



Pour obtenir le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile, on dissout 1 gramme d'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dinitrile dans 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, puis une solution de 1 gramme de nitrite de soude dans 30 centimètres cubes d'eau ; on chauffe ensuite 1 heure au bain-marie, on laisse refroidir, on essore et on fait cristalliser le produit dans la pyridine où il est à peine soluble. On obtient ainsi 0^g,9 de bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile, soit un rendement de 82 %.

Propriétés. — Cristaux jaunes peu solubles dans le nitrobenzène, à peine solubles dans la pyridine, insolubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et fusant au-dessus de 350°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1862 ;

CO², 0^g,4541 ; H²O, 0^g,0419.

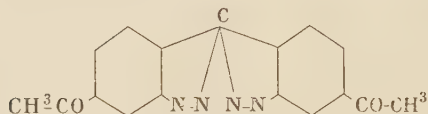
Dosage d'azote : Matière, 0^g,0791 ;

N, 21^{cc},5 à 22° sous 767^{mm}.

Trouvé : Calculé pour C¹⁵H⁶N⁶ :

C pour 100	66,51	66,66
H pour 100	2,50	2,22
N pour 100	30,98	31,11

D. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.



On trouvera plus loin, dans l'appendice, la préparation, les propriétés et la constitution de l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane, je ne m'occuperai ici que de sa diazotation. Cette opération fournit un bis-azoïque tout à fait comparable à ceux qui ont été décrits précédemment.

Pour préparer le bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane, on diazote, vers 60°, 1 gramme d'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane dissous dans 50 grammes d'eau et additionné de 5 grammes d'acide sulfurique concentré, par 0^s,6 de nitrite de soude sec que l'on ajoute peu à peu dans la solution. On laisse ensuite la température s'abaisser et la solution reposer quelque temps, on essore, on lave à l'eau, à la soude diluée, puis finalement à l'eau jusqu'à réaction neutre et on fait ensuite cristalliser le produit dans l'acide acétique ou dans la pyridine.

On obtient ainsi 0^s,7 de bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane, ce qui correspond à un rendement de 65 %.

Propriétés. — Cristaux jaune vif modérément solubles dans la pyridine et l'acide acétique, insolubles dans le benzène, l'alcool, l'éther, et se décomposant vers 300°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^s,2025 ;

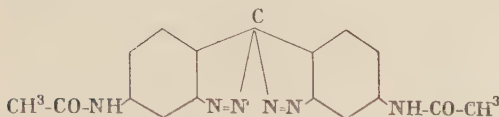
CO², 0^s,4970 ; H²O, 0^s,0771.

Dosage d'azote : Matière, 0^s,1403 ;

N, 23^{cc},3 à 20° sous 754^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ¹² O ² N ⁴ :
C pour 100	66,93	67,10
H pour 100	4,23	3,94
N pour 100	18,74	18,42

E. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiamino-diphénylméthane.



On prépare le bis-azo-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane en dissolvant 1 gramme d'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane dans 350 centimètres cubes d'une solution contenant en poids 3 % d'acide sulfurique et refroidie entre 5° et 10°, puis on ajoute 1 gramme de nitrite de soude dissous dans 10 centimètres cubes d'eau ; malgré sa faible solubilité à cette température, le sulfate d'amine devra nécessairement être resté en solution.

Dès les premières gouttes de nitrite que l'on ajoute, la liqueur rougit, puis devient opalescente et précipite enfin, après un laps de temps plus ou moins long ; l'addition de l'azotite terminée, la solution est placée dans la glace, puis abandonnée plusieurs jours au repos.

La décomposition du diazoïque à basse température fournit une quantité notable de bis-azoïque, alors qu'à une température plus élevée, il se forme presque exclusivement des produits solubles dans les alcalis.

La solution est alors additionnée d'une lessive très étendue de soude, on essore, et le résidu insoluble, lavé à l'eau, est cristallisé dans la pyridine après traitement au noir animal.

On obtient ainsi 0^g,2 de bis-azo-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane, ce qui correspond à un rendement de 18,6 %.

Propriétés. — Aiguilles rouge orangé, peu solubles dans la pyridine et l'acide acétique, insolubles dans l'éther, le chloroforme, et fusant au-dessus de 300°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1859 ;
CO², 0^g,4447 ; H²O, 0^g,0721.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,1210;
N, 27^{cc},1 à 22° sous 752^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁴ O ² N ⁶ :
C pour 100	60,83	61,08
H pour 100	4,3	4,19
N pour 100	24,97	25,14

CHAPITRE II

Action des acides sulfurique et chlorhydrique sur les bis-azoïques.

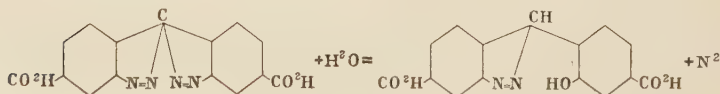
Dans ce chapitre j'examinerai successivement :

- A. — L'action de l'acide sulfurique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle ;
- B. — L'action de l'acide chlorhydrique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle ;
- C. — L'action de l'acide sulfurique sur le bis-azop.p.-diacétyldiphénylméthane.

A priori, il était naturel de penser que, s'il y avait réaction de l'acide sulfurique, par exemple, sur les bis-azoïques, cette réaction aurait lieu de façon identique sur les deux groupements azoïques, de manière à conserver la symétrie de la molécule.

L'expérience ne vérifie pas cette manière de voir, car les recherches postérieures m'ont montré que l'acide sulfurique avait pour effet de remplacer le groupement azoïque par une fonction phénol, sur un seul noyau benzénique, laissant intact l'autre noyau.

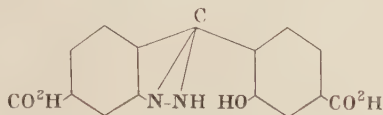
La réaction est exprimée par l'équation :



Le fait que l'action hydrolysante de l'acide sulfurique est ainsi limitée, fait naturellement penser que la molé-

cule s'est peut-être modifiée plus profondément, en donnant naissance à un composé tautomérique, qui, dans le cas présent, serait un indazol substitué.

Sa constitution correspondrait alors à la formule :



Après avoir indiqué la préparation et les propriétés de l'acide o.oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique et de ses dérivés, je montrerai les réactions qui établissent pour ces composés la première formule indiquée, c'est-à-dire celle des azophénols.

Parmi les agents de réduction, les uns, comme la poudre de zinc en solution alcaline ou en solution acétique, sont sans action, les autres, comme l'amalgame de sodium, agissent rapidement.

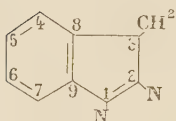
Une solution concentrée d'acide o.oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dans un alcali, additionnée peu à peu d'amalgame de sodium, se décolore en quelques minutes; la solution qui était fortement colorée n'est plus qu'à peine teintée en jaune clair, la réduction est alors terminée. La solution, très oxydable à l'air, réduit énergiquement l'oxyde de mercure en redonnant l'acide o-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique d'où l'on est parti. Les tentatives pour isoler le produit de réduction ont échoué à cause de la trop grande oxydabilité de celui-ci.

Si, dans l'action des acides sur les bis-azoïques, on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, on obtient une réaction analogue, dans laquelle le groupement hydroxylé OH a été remplacé par le groupement halogéné Cl.

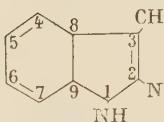
L'acide sulfurique réagit également d'une façon entièrement semblable sur le bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane, donnant alors naissance à l'o.oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.

Comme on peut le remarquer, ces composés ne sont qu'imparfaitement désignés par les noms que je viens d'employer. Possédant un schéma rappelant celui de l'indol, et ayant la constitution des azoïques, il serait normal que ces dérivés fussent dénommés : indazols substitués. Malheureusement ce nom d'indazol a déjà été appliqué à une autre série de composés qui, de leur côté, sont plutôt à proprement parler des azindols. Ils contiennent en effet le groupement de l'indol et possèdent en outre deux azotes reliés par une simple liaison.

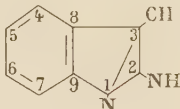
Dans ces conditions, je propose donc que le noyau



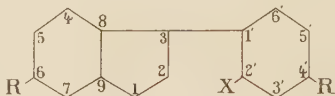
prenne le nom d'indazol, tandis que



deviendrait l'azindol (appelé jusqu'ici iso-

indazol) et que  serait dénommé l'isozindol (appelé jusqu'ici indazol).

Lés composés décrits dans ce chapitre et répondant au schéma suivant :

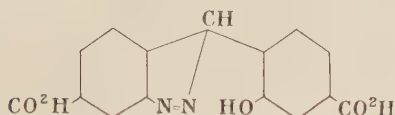


seraient alors clairement désignés par les noms : acide oxy-2'-phényl-3-indazol-dicarbonique-4',6 ; chloro-2'-phényl-3-indazol-dicarbonique-4',6 et oxy-2'-diacétyl-4',6-phényl-3-indazol.

Néanmoins, pour éviter toute équivoque, je n'emploierai pas dans ce travail le nouveau mode d'appellation et je désignerai ces composés comme ci-dessus sous le nom d'azoïque interne ou d'endo-azoïque.

A. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

Acide o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.



Pour préparer l'acide o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, on chauffe 1 gramme de bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle avec 150 grammes d'acide sulfurique concentré additionnés de 50 grammes d'eau. En élevant lentement la température, on voit tout d'abord l'éther se dissoudre, puis vers 120° se saponifier; l'acide précipite alors et en même temps un dégagement d'azote commence à se manifester. On laisse monter la température progressivement à 150°-160°, et on la maintient jusqu'à cessation de dégagement gazeux, ce qui nécessite un quart d'heure environ. On laisse la solution refroidir jusque vers 100° et on la verse alors dans deux volumes d'eau, puis on l'abandonne jusqu'à complet refroidissement. On essore ensuite la poudre cristalline qui s'est déposée, on la lave à l'eau et à l'alcool, puis on la fait recristalliser en la dissolvant dans l'eau additionnée d'un peu de pyridine et chassant ensuite cette dernière par ébullition.

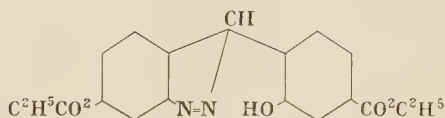
Propriétés. — Cristaux jaunâtres, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne, le nitrobenzène, solubles dans l'acide sulfurique concentré et chaud, dans les alcalis, les carbonates alcalins et la pyridine.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,2346 ;

N, 19^{cc},5 à 12° sous 748^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁰ O ⁵ N ²¹ .
N	9,67	9,39

o.-Oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



La trop faible solubilité de l'acide o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dans les différents solvants n'en permettait guère l'étude, aussi fut-il éthérifié.

Pour cela, on opérera de préférence sur l'acide non séché et encore imbibé d'alcool; sous cette forme, le composé se délite mieux, favorisant ainsi une dissolution plus rapide.

On met en suspension 1 gramme d'acide dans 50 grammes d'alcool, puis on fait ensuite passer un courant de gaz chlorhydrique sec, à la température d'ébullition de la solution alcoolique; l'opération demande environ 2 heures pour que la dissolution de l'acide soit totale. On précipite alors l'éther formé par 5 volumes d'eau, on essore, on lave à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de soude et enfin à l'eau pure jusqu'à réaction neutre. On fait ensuite cristalliser le produit dans l'alcool, puis dans le benzène.

Propriétés. — Aiguilles blanc jaunâtre, solubles dans l'alcool, peu solubles dans le benzène, et fondant à 204°. Précipité par l'eau de sa solution alcoolique, l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle se dissout instantanément dans les alcalis caustiques, mais il est insoluble dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. Le gaz carbonique le précipite cristallisé de ses solutions alcalines. Le perchlorure de fer donne à froid en solution étendue une coloration bleue. Il ne réagit ni sur l'iodure d'éthyle à 100°, ni sur le nitrite d'éthyle.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2550;

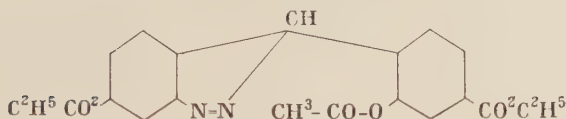
CO₂, 0^g,6007; H₂O, 0^g,1152.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,3040;

N, 21^{cc},4 à 16° sous 761^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^5N^2$:
C pour 100	64,24	64,40
H pour 100	5,06	5,09
N pour 100	8,18	7,91

**o.-Acétyloxy-endo-azodiphénylméthane-
p.p.-dicarbonate d'éthyle.**



L'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle précédemment décrit donne avec facilité un dérivé acétylé. Pour le préparer, on traite 1 gramme de ce composé par 10 grammes d'anhydride acétique, et on chauffe à l'ébullition. Le produit, qui s'était tout d'abord dissous, précipite bientôt; on porte alors le tout pendant un quart d'heure au bain-marie, puis on essore, on lave à l'acide ou à l'anhydride acétique, et on fait enfin cristalliser dans l'un ou l'autre de ces solvants.

Les rendements sont presque quantitatifs.

Propriétés. — Cristaux blancs, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, l'anhydride acétique chauds, peu solubles à froid et fondant à 218° . Ce composé ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer; dissous dans l'alcool et précipité par l'eau, ce composé est insoluble dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins, mais immédiatement soluble dans les alcalis caustiques même très dilués; toutefois, dans ce dernier cas, la solution traitée par un courant de gaz carbonique ne laisse plus déposer le dérivé acétylé, mais bien l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle fondant à 204° et colorant en bleu le perchlorure de fer.

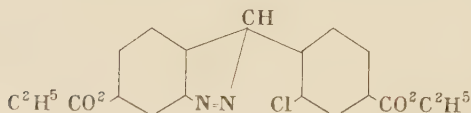
Ces diverses réactions nous permettront plus loin d'éclairer la constitution des composés de ce type.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, $0^{\circ},3496$;
N, $21^{\circ},9$ à $18^{\circ},5$ sous 759^{mm} .

	Trouvé :	Calculé pour $C^{21}H^{20}O^6N^2$:
N pour 100	7,19	7,07

B. — Action de l'acide chlorhydrique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

o.-Chloro-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.



L'o.-chloro-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle se prépare en principe d'une façon tout à fait analogue à l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, substituant simplement l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique. En pratique, les modifications sont plus importantes : la réaction a lieu en effet vers 130°-140°, ce qui nécessite l'emploi de matras ou de tubes scellés ; pour éviter cet inconvénient, j'ai essayé, mais sans succès, de faire passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution saturée de chlorure de calcium, portée à 140° et contenant le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

De plus, dans la réaction, il se produit en même temps que l'acide chloré, l'acide hydroxylé, ce qui oblige pour les séparer à éthérifier tout le produit de la réaction. On élimine ensuite facilement l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle, grâce à sa solubilité dans les alcalis caustiques.

On opérera donc de la façon suivante : introduire dans un matras 20 parties d'acide chlorhydrique concentré pour 1 partie de bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et chauffer 2 à 3 heures vers 135° ; essorer, laver, puis éthérifier le produit brut de la réaction.

Cette éthérification du mélange des deux acides n'offre

aucune difficulté, un courant de gaz chlorhydrique passant pendant 1 heure dans la solution alcoolique bouillante du composé suffit amplement. On refroidit ensuite, on précipite par 5 volumes d'eau et on laisse reposer. Le produit qui s'est déposé est essoré, bouilli à plusieurs reprises avec une solution de carbonate de soude, puis dissous dans l'alcool et traité au noir animal. Cette solution alcoolique, filtrée, est versée lentement dans une lessive très étendue de soude qui dissout l'éther phénolique. On essore ensuite, on sèche à 100° et on fait cristalliser le produit dans la ligroïne.

Propriétés. — Aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, solubles dans l'éther, peu solubles dans la ligroïne et fondant à 151°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2053 ;

CO², 0^g,4598 ; H²O, 0^g,0870.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,1637 ;

N, 10^{cc},9 à 14° sous 756^{mm}.

Dosage de chlore : Matière, 0^g,3956 ;

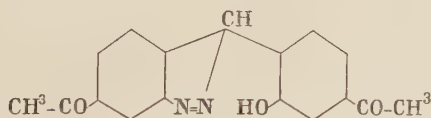
AgCl, 0^g,1513.

Trouvé : Calculé pour C¹⁹H¹⁷O⁴N²Cl :

C pour 100	61,08	61,20
H pour 100	4,70	4,56
N pour 100	7,75	7,51
Cl pour 100	9,45	9,53

C. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.

o.-Oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.



L'o.-oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane se prépare comme l'acide o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique, mais en prenant quelques précautions,

à cause de la stabilité beaucoup moins grande du composé.

On fait agir 75 grammes d'une solution contenant 40 %₀ en poids d'acide sulfurique, sur 1 gramme de bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane et l'on porte le tout au bain de sel vers 100°-105° pendant 2 à 3 minutes. Le produit entre peu à peu en solution en dégageant de l'azote; lorsque tout est dissous, ou plus tôt si quelques résines insolubles apparaissent, on laisse refroidir, on filtre et on verse la solution encore tiède dans un mélange de 75 centimètres cubes d'eau et de 40 centimètres cubes d'ammoniaque. On essore, on lave, puis on redissout le précipité dans la lessive de soude à 2 %₀. On filtre ensuite pour éliminer les dernières traces de bis-azoïque non décomposé et on fait passer dans la solution alcaline tiède un courant de gaz carbonique qui précipite rapidement l'o.-oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane. On essore à nouveau, on lave et on fait cristalliser le produit dans l'alcool après traitement au noir animal et concentration de la solution dans le vide.

On obtient ainsi 0^s,4 de produit pur, ce qui correspond à un rendement de 41,3 %₀. Le reste s'est transformé en produits huileux ou résineux.

Propriétés. — Aiguilles jaune clair (de l'acide acétique), solubles dans l'alcool, l'acide acétique, les lessives alcalines diluées, peu solubles dans l'éther et le benzène, insolubles dans l'ammoniaque, dans les carbonates alcalins, et fondant à 235°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^s,1655;

N, 14°₀,3 à 20°₀,5 sous 764^{mm}.

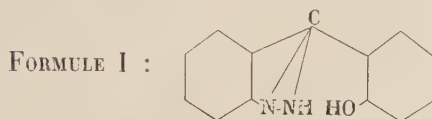
Trouvé : Calculé pour C¹⁷H¹⁴O⁸N² :

N pour 100 9,86 9,52

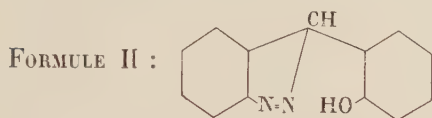
Discussion de la formule de constitution de l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et des composés du même type.

Comme je l'ai indiqué plus haut, nous nous trouvons en présence de deux formules pour représenter la consti-

tution de l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et de ses dérivés : celle des indazols substitués représentée par le schéma :



et celle des azoïques représentée par :



Les propriétés si différentes de ces deux classes de composés vont nous permettre de trancher nettement la question.

1° Les produits décrits ci-dessus sont insolubles dans les acides ; or, tandis que les azoïques y sont la plupart du temps insolubles, les indazols sont au contraire des corps nettement basiques. La formule II doit donc être ici préférée.

2° L'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue ; le dérivé acétylé de ce composé ne donne plus de coloration ; comme l'analyse indique la formation d'un dérivé seulement monoacétylé, c'est donc sur la fonction phénol que s'est faite la réaction.

On arrive à cette même conclusion en considérant la réaction suivante : on a vu que, si on dissout dans l'alcool le dérivé acétylé de l'o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et si on le précipite par l'eau, puis qu'on le verse dans une solution étendue de potasse, on a vu, dis-je, que le produit se dissout immédiatement, mais que, reprécipité par un acide, il redonne alors l'éther primitif non acétylé. Cette si facile désacétylation correspond bien aux propriétés d'un phénol, mais non à celles d'un indazol dont le dérivé acétylé serait autrement stable.

Il résulte donc de ces deux dernières réactions qu'il n'y a pas d'hydrogène relié à l'azote, car on aurait obtenu soit un dérivé diacétylé, ce qui n'est pas, soit encore un mono-acétylé mais substitué sur l'hydrogène rattaché à l'azote, plutôt que sur la fonction phénol, ce qui n'est également pas d'après ce que nous venons de voir; et, bien que l'on ne puisse attribuer à la coloration fournie par le perchlorure de fer, qu'une valeur relative peu considérable, elle n'en vient pas moins s'ajouter aux autres pour fournir un argument de plus en faveur de la formule II.

3° Nous avons vu aussi que l'acide o.-oxy-endo-azo-diphénylméthane-p.p.-dicarbonique, dissous dans une lessive alcaline et additionné d'amalgame de sodium, se réduisait rapidement en fournissant un composé extrêmement oxydable qui réduit énergiquement l'oxyde de mercure en redonnant le produit primitif. Nous avons affaire ici à une propriété exclusive des azoïques, fournissant avec la plus grande facilité des hydrazoïques qui réduisent l'oxyde de mercure en redonnant l'azoïque d'où l'on est parti, tandis qu'un indazol ne peut même pas être réduit par le sodium dans l'alcool bouillant, ni par le phosphore et l'acide iodhydrique, même en tubes scellés à 250°¹.

C'est donc la formule II, celle des azoïques, qu'il nous faut adopter.

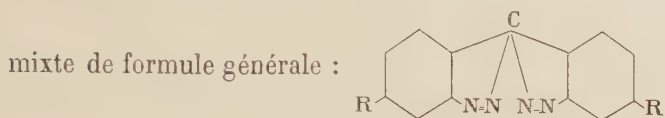
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la deuxième partie de ce travail comportant une étude sur la diazotation de composés aromatiques o.o.-diaminés dérivés du diphénylméthane, mes recherches ont porté sur l'acide o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique et sur son éther éthylique, sur l'o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dinitrile, sur l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane, sur l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane, sur l'o.o.-diaminodiphénylmé-

1. Schad, *Berichte*, **26**, 217 (1893).

thane, enfin sur l'o.o.-diamino-p.p.-tétraméthyldiamino-diphénylméthane.

J'ai montré que, en effectuant la diazotation de ces composés en solution suffisamment acide et à une température suffisamment basse, on obtenait d'abord le tétrazoïque normal, que ce dernier produit se décomposait ensuite soit par le temps, soit par élévation de température, et précipitait, sans perte d'azote, en donnant un bis-azoïque



Cette réaction qui fournit d'excellents rendements avec les trois premiers composés énoncés plus haut, un moins bon rendement déjà avec le quatrième, devient d'un rendement médiocre avec les deux termes qui suivent; quant au dernier dérivé de la série, il ne fournit plus cette réaction. Ces composés étant ici rangés suivant la nature plus ou moins électro-négative de leurs substitutions, on peut en conclure qu'une substitution électro-négative sur le noyau favorise nettement la formation de tels dérivés.

Les agents de réduction agissent rapidement sur les bis-azoïques, en donnant naissance à des bis-hydrazoïques qui réduisent avec la plus grande facilité l'oxyde de mercure, régénérant alors le bis-azoïque d'où l'on est parti. Traités par l'anhydride acétique, ces bis-hydrazoïques donnent des dérivés tétracétylés symétriques par substitution de quatre radicaux acétyles aux quatre hydrogènes hydraziniques.

Les acides minéraux, réagissant à chaud sur ces bis-azoïques, détruisent la symétrie de la molécule et fournissent, avec l'acide sulfurique par exemple, comme je l'ai démontré, non un oxyindazol qui prendrait naissance par suite d'une transposition moléculaire, mais simplement un azophénol : ainsi le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et le bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane fournissent respectivement l'acide o.-oxy-endo-

azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique et l'o.-oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane. L'acide chlorhydrique donne de même naissance à un azoïque chloré.

On voit par tout ce qui précède, aussi bien dans la première partie de ce mémoire que dans la seconde, quel rôle considérable peut jouer dans une molécule la nature des substitutions, favorisant la réaction, suivant les cas, dans un sens ou dans l'autre.

APPENDICE

SYNTHÈSE AU CHLORURE D'ALUMINIUM DU P.P.-DIACÉTYLDIPHÉNYLMÉTHANE

La suite de la vérification de mes vues relativement à l'influence des radicaux sur la diazotation de certains composés diamminés, dérivés du diphénylméthane, m'a amené à préparer le p.p.-diacétyldiphénylméthane.

Ce composé a été obtenu par la méthode Friedel et Crafts, c'est-à-dire en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le diphénylméthane, en présence de chlorure d'aluminium. Mais cette réaction n'est pas aussi simple dans la pratique, car elle donne simultanément naissance au p.-mono-acétyldiphénylméthane, au p.p.-diacétyldiphénylméthane, ainsi qu'à un autre composé dont l'analyse correspond à celle du benzyldiacétyldiphénylméthane.

En dehors même de ces composés, bien que pourtant cette condensation se passe au voisinage de 0°, il se forme toujours une proportion notable d'acétophénone. Cette dernière ne peut provenir que d'un déplacement du groupe benzyle, par le groupe acétyle, dans la molécule du diphénylméthane, et sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Dans cet appendice j'indiquerai, en outre de la pratique des réactions signalées ci-dessus, les moyens employés pour nitrer, puis réduire le mono- et le di-acétyldiphénylméthane. J'établirai de plus la constitution de tous ces composés.

Partie expérimentale. — Condensation.

Les meilleurs rendements en p.-mono et en p.p.-di-acétyldiphénylméthane ont été obtenus en opérant de la manière suivante :

Dans un ballon de 500 centimètres cubes on introduit successivement 100 grammes de chlorure d'aluminium anhydre bien pulvérisé, 120 grammes de sulfure de carbone et 50 grammes de diphénylméthane bien secs, puis on fait tomber, lentement vers 0°, 45 grammes de chlorure d'acétyle bien pur, pendant que la masse est brassée énergiquement. L'addition du chlorure d'acétyle terminée, on continue le brassage pendant 2 heures encore, puis on verse le tout sur 700 à 800 grammes de glace; on extrait ensuite au benzène et on lave la solution à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau; on la sèche sur du chlorure de calcium, puis on élimine le solvant au bain-marie et on fractionne enfin dans le vide.

La distillation donne six portions différentes; voici par exemple le résultat de deux opérations effectuées sous 15 millimètres et 9 millimètres de pression.

I^{re} PORTION. — Le solvant éliminé, le thermomètre monte et une première portion passe aux environs de 90°; elle est uniquement composée d'acétophénone pure, bouillant à 202° sous la pression ordinaire et fondant à 20°,5; la quantité que l'on en obtient a varié de 5 grammes à 16 grammes; la proportion de ce produit paraît augmenter avec la durée de la réaction du chlorure d'acétyle sur le diphénylméthane.

II^e PORTION. — La température monte ensuite rapidement. On recueille entre 195° et 215°, sous 15 millimètres de pression, et entre 190° et 205°, sous 9 millimètres, le p.-monoacétyldiphénylméthane bouillant à 209°-210° sous 15 millimètres et à 197°-198° sous 9 millimètres.

III^e PORTION. — Entre 205° et 245° sous 9 millimètres, ou 215° et 255° sous 15 millimètres, passe une portion intermédiaire qui devra être purifiée par une nouvelle rectification dans le vide.

IV^e PORTION. — Entre 245° et 270° sous 9 millimètres, ou 255° et 280° sous 15 millimètres, distille le p.p.-diacétyldiphénylméthane bouillant à 259°-260° sous 9 milli-

mètres et à 270°-271° sous 15 millimètres de pression.

Cette portion se solidifie rapidement et l'on doit chauffer le tube à dégagement pour éviter qu'il ne s'obstrue.

V° PORTION. — On a recueilli dans cette portion tout ce qui veut bien encore distiller.

Rectifiée à nouveau, cette portion se divise alors en p.p.-diacétyldiphénylméthane et en une huile épaisse qui passe entre 280° et 310°, sous 15 millimètres. Cette dernière portion, additionnée de 2 volumes d'alcool et refroidie dans un mélange réfrigérant, fournit quelques cristaux incolores qui essorés, cristallisés dans l'alcool et traités au noir animal, fondent à 125°. La quantité de produit ainsi obtenue était trop faible (en tout 0^g,4) pour qu'une étude approfondie pût en être faite. Néanmoins la combustion de ce composé a fourni les chiffres suivants :

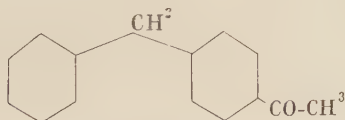
Matière : 0^g,2529 ; CO², 0^g,7797 ; H²O, 0^g,1522.

	Trouvé :	Calculé pour C ²⁴ H ²² O ² :
C pour 100	84,07	84,21
H pour 100	6,68	6,43

VI° PORTION. — Au fond du ballon reste un résidu noir indistillable pouvant varier de 20 % à 50 % du poids du diphénylméthane employé, et d'ailleurs entièrement composé de produits organiques (brûle sans résidu).

Nous allons maintenant passer à l'étude des portions II et IV qui contiennent le p.-mono- et le p.p.-di-acétyldiphénylméthane et qui par suite seuls nous intéressent maintenant.

A. — p.-Monoacétyldiphénylméthane.



Lep.-monoacétyldiphénylméthane brut, recueilli comme il a été indiqué précédemment, cristallise de lui-même par refroidissement, mais la présence de petites quantités de

dérivé diacétylé en abaisse rapidement le point de fusion.

Pour le purifier, on le dissout à deux reprises différentes dans son volume d'alcool tiède, puis on le fait cristalliser en refroidissant la solution dans un mélange réfrigérant et en amorçant au besoin.

On essore ensuite, on lave à l'alcool bien froid et on laisse enfin le produit sécher à la température ordinaire, sur l'acide sulfurique.

On peut obtenir ainsi jusqu'à 13 grammes de produit pur, soit un rendement de 20,8 % de la théorie, et de 26 % du diphénylméthane introduit dans la réaction.

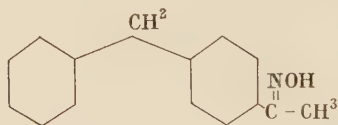
Propriétés. — Cristaux blancs, extrêmement solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et le benzène, notablement moins solubles dans la ligroïne et dans l'alcool refroidi à -10° ; ils fondent à 39° .

Analyse. — Combustion : Matière, $0^{\circ},2218$;

CO^2 , $0^{\circ},6955$; H^2O , $0^{\circ},1374$.

	Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}$:
C pour 100	85,52	85,71
H pour 100	6,88	6,66

p.-Monoacétyloxime-diphénylméthane.



On dissout 1 gramme de p.-monoacétyldiphénylméthane dans 6 centimètres cubes d'alcool, on y ajoute, vers la température de 60° , une solution de $0^{\circ},5$ de chlorhydrate d'hydroxylamine, $0^{\circ},35$ de carbonate de soude dans 2 centimètres cubes d'eau. A deux ou trois reprises, on chauffe à nouveau la masse vers 60° , puis, après 2 heures de repos, on ajoute 4 volumes d'eau, on essore, on lave à l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool à 60° .

On obtient ainsi 1 gramme d'oxime pure, soit un rendement de 93,4 %.

Propriétés. — Aiguilles blanches, très solubles dans l'éther, le benzène, l'alcool chaud, solubles dans la ligroïne chaude, peu solubles à froid et fondant à 99°,5.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,2440 ;

CO², 0^g,7188; H²O, 0^g,1523.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ ON :
C pour 100	80,03	80,00
H pour 100	6,94	6,66

Constitution du p.-monoacétyldiphénylméthane.

Le mode de préparation, l'analyse et la formation d'une monoxime avec l'hydroxylamine, nous montrent que ce composé est un monoacétyldiphénylméthane.

La constitution de ce composé peut être établie indirectement ou directement.

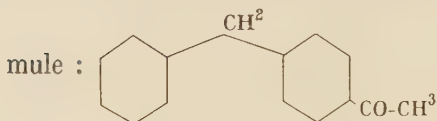
1° Elle est établie indirectement par ce fait qu'on n'obtient, dans la réaction qui a servi à le préparer, qu'un seul dérivé diacétylé, qui, de plus, est un composé symétrique dont les deux groupements acétyles sont en para par rapport à la chaîne grasse, comme nous le verrons plus loin.

2° On peut également établir directement cette constitution en transformant le p.-monoacétyldiphénylméthane en acide p.-benzoylbenzoïque.

Pour cela, on oxyde 1 gramme de p.-monoacétyldiphénylméthane, en solution dans 50 grammes d'acide acétique, par 2 grammes d'acide chromique; on chauffe 1 heure au bain-marie, puis on précipite par 10 volumes d'eau et on laisse reposer. On essore ensuite, on lave et on reprend le précipité par une solution ammoniacale étendue; on filtre alors, on acidifie, on essore et on fait enfin cristalliser le précipité dans l'alcool à 40 %.

Le produit ainsi obtenu fond à 194° et a été identifié avec l'acide p.-benzoylbenzoïque.

Ce p.-monoacétyldiphénylméthane aura donc pour for-



Nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane.



La nitration du p.-monoacétyldiphénylméthane a été essayée successivement dans l'acide sulfurique, dans l'acide acétique et dans l'anhydride acétique, mais c'est seulement dans ce dernier milieu que les résultats ont été satisfaisants.

La solution nitrante est composée de 8 grammes d'acide nitrique de densité 1,53, exempt de vapeurs nitreuses, et de 14 grammes d'anhydride acétique, le mélange de ces liquides étant effectué très lentement, et à très basse température¹.

D'autre part, on dissout 1 gramme de p.-monoacétyldiphénylméthane dans 6 grammes d'anhydride acétique, puis on fait tomber doucement cette solution dans le mélange nitrant maintenu à -10° . On laisse ensuite reposer une demi-heure, sans permettre toutefois à la température de s'élever, on verse alors le tout sur la glace et on abandonne 12 heures au repos; on essore ensuite les cristaux que l'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool. On obtient ainsi 0^g,63 de nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane pur, soit un rendement de 52 %, le reste paraissant formé d'un mélange d'isomères.

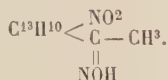
Propriétés. — Aiguilles blanc jaunâtre, très solubles dans le benzène, solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther, peu solubles dans la ligroïne et fondant à $91^\circ,5$.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,2759;
N, 13^{cc},9 à 16^{cc},5 sous 752^{mm}.

1. Marquis, *Bull. Soc. Chim.*, [3] **23**, 276 (1903).

	Trouvé :	Calculé pour $C^{15}H^{13}O^3N$:
N pour 100	5,76	5,49

Nitro-p.-monoacétyloxime-diphénylméthane.



Ce composé se prépare de la façon habituelle, c'est-à-dire en dissolvant vers 40°, 1 gramme de nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane dans 10 centimètres cubes d'alcool et ajoutant ensuite une solution de 0^s,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0^s,28 de carbonate de soude sec dans 2 centimètres cubes d'eau. On maintient alors le tout quelques instants vers 40°, puis on laisse reposer 12 heures, après quoi on ajoute 4 volumes d'eau, on essore et on fait recristalliser dans l'alcool à 60 %. On obtient ainsi 1^s,05 de produit pur, soit un rendement de 99 %.

Propriétés. — Beaux cristaux, très légèrement jaunes, solubles dans l'acide acétique, modérément solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, et fondant à 162°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^s,1927;

N, 17^{cc},7 à 13°,5 sous 746^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3N^2$:
N pour 100	10,57	10,36

Amino-p.-monoacétyldiphénylméthane.



Le nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane se réduit aisément en solution alcoolique au moyen du chlorure stanneux.

On dissout 1 gramme de nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane dans 15 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 5 grammes de chlorure stanneux, on chauffe au bain-marie, puis on ajoute doucement 4 centimètres cubes

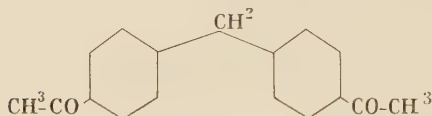
d'acide chlorhydrique concentré; on continue à chauffer quelques instants encore, puis, après refroidissement, on ajoute un excès de lessive de soude de façon à redissoudre tout l'oxyde d'étain. On essore ensuite, on lave et on fait cristalliser dans l'alcool à 50 % après traitement au noir.

Propriétés. — Cristaux très solubles dans le benzène et l'acétone, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, la ligroïne, et fondant à 135°,5.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,2827;
N, 15^{cc},4 à 15°,5 sous 763^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ ON :
N pour 100	6,36	6,22

B. — p.p.-Diacétyldiphénylméthane.



Le produit qui a distillé entre 245° et 270° sous 9 millimètres ou 255° et 280° sous 15 millimètres s'est rapidement solidifié; on le dissout dans 1 à 2 volumes d'alcool chaud, puis on laisse refroidir; on essore ensuite, on lave avec une petite quantité d'alcool froid et on fait enfin cristalliser le produit dans la ligroïne.

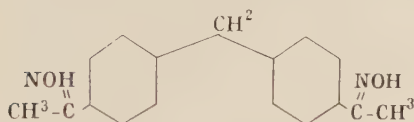
50 grammes de diphenylméthane fournissent 13^g,3 de p.p.-diacétyldiphénylméthane pur, soit un rendement de 17,7 % de la théorie et de 26,6 % du poids du diphenylméthane employé.

Propriétés. — Cristaux blancs, très solubles dans le benzène et l'alcool chaud, très peu solubles dans l'éther, la ligroïne, et fondant à 93°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1830;
CO², 0^g,5423; H²O, 0^g,1092.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2$:
C pour 100	80,82	80,95
H pour 100	6,63	6,34

p.p.-Diacétyldioxime-diphénylméthane.



Pour préparer le p.p.-diacétyldioxime-diphénylméthane, on chauffe quelques instants au bain-marie, 1 gramme de p.p.-diacétyldiphénylméthane dissous dans 10 centimètres cubes d'alcool et on ajoute une solution de 1 gramme de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0^g,7 de carbonate de soude sec dans 4 centimètres cubes d'eau. On laisse ensuite reposer 12 heures, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau, on essore, on lave, puis on fait cristalliser dans 150 centimètres cubes de benzène. On obtient de la sorte 1 gramme de p.p.-diacétyldioxime-diphénylméthane, soit un rendement de 89 %.

Propriétés. — Cristaux blancs, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, moins solubles dans l'éther, peu solubles dans le benzène et fondant à 210°.

Analyse. — Dosage d'azote : Matière, 0^g,1865 ;
N, 16^{cc},1 à 17° sous 767^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2N^2$:
N pour 100	10,05	9,92

Constitution du p.p.-diacétyldiphénylméthane.

Le mode de préparation, l'analyse et l'obtention d'une dioxime au moyen de l'hydroxylamine, indiquent nettement la formation d'un dérivé diacétylé du diphénylméthane.

La constitution du p.p.-diacétyldiphénylméthane peut, comme celle du dérivé monoacétylé, s'établir d'une façon indirecte ou d'une façon directe.

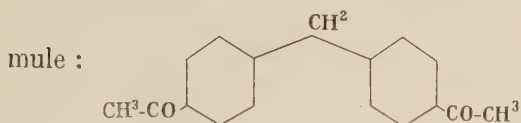
Nous verrons plus loin, que, lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant 24 heures, le produit de nitration du diacétyldiphénylméthane dans le mélange sulfonitrique qui sert à le préparer, on peut isoler de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique dont la constitution a été déterminée précédemment.

Pour établir directement la position des groupements acétyles, on peut transformer, au moyen d'un hypobromite alcalin, le diacétyldiphénylméthane en acide benzophénone-p.p.-dicarbonique, facile à caractériser par son éther méthylique. Pour cela, on chauffe au bain-marie, pendant plusieurs heures, 1 gramme de diacétyldiphénylméthane avec un excès d'hypobromite de soude, attaque que l'on renouvelle deux ou trois fois. Lorsque la plus grande partie du produit est dissoute, on filtre la solution, puis on acidifie et on chauffe pour chasser l'excès de brome, enfin on essore, on lave et on sèche le composé. On obtient ainsi l'acide benzophénone-p.p.-dicarbonique assez pur pour être éthérifié directement.

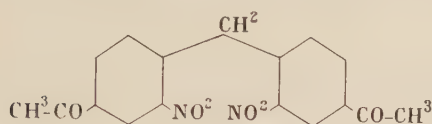
Pour cela, on additionne de perchlorure de phosphore la solution benzénique de l'acide, puis, lorsque le produit est entièrement entré en solution, on ajoute un excès d'alcool méthylique et l'on chasse ensuite au bain-marie la plus grande partie des solvants; par refroidissement l'éther se dépose cristallisé, on l'essore, puis on le fait recristalliser dans le benzène. On obtient ainsi le benzo-phénone-p.p.-dicarbonate de méthyle fondant à 231°, et identique au produit obtenu par Limpricht et Clauss¹, et que j'ai moi-même préparé, en oxydant l'acide diphénylméthane-p.p.-dicarbonique au moyen de l'acide chromique en milieu acétique, puis transformant comme précédemment cet acide en éther méthylique, par la formation intermédiaire du chlorure d'acide.

1. Limpricht et Clauss, *Annalen*, **312**, 97 (1900).

Le p.p.-diacétyldiphénylméthane répond donc à la for-



o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane.



La nitration du p.p.-diacétyldiphénylméthane ne peut s'effectuer au sein de l'acide ou de l'anhydride acétique, mais seulement en milieu sulfurique et en utilisant l'acide azotique de densité 1,53 et exempt de vapeurs nitreuses.

On dissout 1 gramme de p.p.-diacétyldiphénylméthane dans 15 grammes d'acide sulfurique concentré, en chauffant au besoin vers 40°, puis on fait tomber doucement cette solution refroidie dans un mélange maintenu à — 10°, de 25 grammes d'acide sulfurique concentré et de 8 grammes d'acide nitrique pur et incolore. Après 10 minutes de contact, on verse le tout sur la glace, on essore, on lave et on fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool.

On obtient ainsi 1^{er},05 d'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane, soit un rendement de 76,85 % en produit pur.

Lorsque, au lieu de 10 minutes, on laisse agir 12 heures le mélange nitrant, les groupements acétylés s'oxydent et l'on peut isoler de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.

Propriétés. — Aiguilles blanc jaunâtre, solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, la pyridine, peu solubles dans le benzène, l'acide acétique et l'alcool, insolubles dans la ligroïne et fondant à 151°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1945 ;

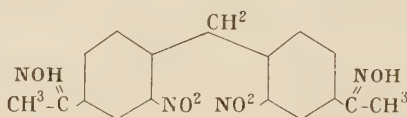
CO², 0^g,4267 ; H²O, 0^g,0776.

Dosage d'azote : Matière, 0^g,2250 ;

N, 16[°],7 à 15[°] sous 752^{mm}.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁴ O ⁶ N ² :
C pour 100	59,82	59,64
H pour 100	4,42	4,09
N pour 100	8,53	8,18

o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldioxime-diphénylméthane.



Pour obtenir l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldioxime-diphénylméthane, on dissout 1 gramme d'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane dans 100 centimètres cubes d'alcool ou d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute une solution de 1 gramme de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0^g,70 de carbonate de soude sec dans 4 centimètres cubes d'eau ; on chauffe à plusieurs reprises vers 60[°] jusqu'à ce que tout le produit soit entré en solution, puis on abandonne 12 heures au repos. On précipite ensuite l'oxime par 10 volumes d'eau, on essore, on lave et on fait cristalliser dans l'acide acétique à 60 %.

On obtient ainsi 1 gramme de produit, ce qui correspond à un rendement de 92 %.

Propriétés. — Cristaux blanc jaunâtre, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, la pyridine, insolubles dans l'éther, le benzène, et fondant à 224[°].

Un essai d'isomérisation a été tenté sur ce composé par la méthode de Beckmann¹, dans le but d'établir, par ce moyen, la constitution du p.p.-diacétyldiphénylméthane, mais il n'a conduit à aucun résultat satisfaisant.

1. Beckmann, *Berichte*, **22**, 429 (1889); **27**, 305 (1894).

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1925 ;
CO², 0^g,3852 ; H²O, 0^g,0793.

	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ O ⁶ N ⁴ :
C pour 100	54,62	54,83
H pour 100	4,57	4,30

Constitution de l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane

La présence de deux groupements nitrés dans l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane étant démontrée par le mode d'obtention et l'analyse de ce composé, on peut établir sa constitution de deux façons différentes :

1° On a vu que, lorsqu'on abandonne à elle-même pendant 24 heures la nitration du p.p.-diacétyldiphénylméthane, on peut ensuite isoler du produit de la réaction, de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique qui s'est ici formé, par suite de l'oxydation des groupements acétyles, par l'acide nitrique.

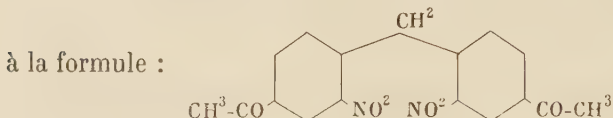
2° On y parvient également en oxydant l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane par un hypobromite alcalin qui le transforme ainsi en acide dinitrobenzophénône-dicarbonique que l'on éthérifie, et par identification du composé ainsi obtenu avec le produit d'oxydation par l'acide chromique en milieu acétique de l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

On opère de la façon suivante :

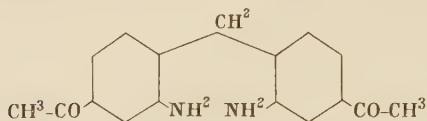
On traite pendant plusieurs heures, au bain-marie, 1 gramme d'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane par un excès d'hypobromite de soude que l'on renouvelle ensuite une ou deux fois, de façon à faire entrer en solution la plus grande partie du produit. On filtre, on acidifie, on porte à l'ébullition pour chasser le brome, on essore, sèche, puis éthérifie le composé en solution alcoolique, par un courant de gaz chlorhydrique. On précipite alors par l'eau, on laisse reposer, on lave et on fait cristalliser

à plusieurs reprises dans l'alcool. On obtient finalement des aiguilles blanc jaunâtre, fondant à 131° et qui sont identiques à celles de l'o.o.-dinitrobenzophénone-p.p.-dicarbonate d'éthyle.

L'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane répond donc



o.o.-Diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane.



L'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane se laisse facilement réduire en solution alcoolique, par le chlorure stanneux, et fournit alors l'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane.

On met en suspension 1 gramme du dérivé nitré dans 20 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 8 grammes de chlorure stanneux et 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe alors quelques instants au bain-marie, on ajoute, en refroidissant convenablement, un excès de lessive de potasse suffisant pour redissoudre l'oxyde d'étain, puis 5 volumes d'eau. On essore ensuite, on lave et on fait cristalliser dans 20 centimètres cubes d'alcool, après traitement au noir animal.

On obtient ainsi 0^g,78 d'o.o.-diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane pur, soit un rendement de 94,6 %.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, le benzène, et fondant à 166°.

Analyse. — Combustion : Matière, 0^g,1839 ;
CO², 0^g,4891 ; H²O, 0^g,1108.

	Trouvé :	Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2N^2$:
C pour 100	72,50	72,34
H pour 100	6,69	6,38

Vu et approuvé :

Paris, 22 janvier 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, 22 janvier 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	5
-------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Recherches sur la benzidination.

CHAPITRE I^{er}. — *Recherches dans la série du diphenyle.*

o.o.-Azodiphényle.....	11
Réduction de l'o.o.-azodiphényle. Action des agents de benzidination.....	13

CHAPITRE II. — *Recherches dans la série du diphenylméthane.*

Généralités.....	13
------------------	----

A. — Recherches sur l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane.....

o.o.-Dinitro-p.p.-diaminodiphénylméthane.....	16
o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane..	17
o.o.-Diamino-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane..	18
o.o.-Azoxy-p.p.-diaminodiphénylméthane.....	19
o.o.-Azo-p.p.-diaminodiphénylméthane.....	21
Réduction de l'o.o.-azo-p.p.-diaminodiphénylméthane. Action des agents de benzidination.....	22
o.o.p.p.-Tétraminodiphénylméthane.....	23
o.o.p.p.-Tétrabenzoyltétraminodiphénylméthane....	24
p.p.-Diaminoacridine.....	25

B. — Recherches sur l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane.....

Réduction de l'o.o.-azo-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane. Action des agents de benzidination.....	26
o.o.-Diamino-p.p.-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane.....	29
p.p.-Tétraméthyl-diaminoacridine.....	30

C. — Recherches sur l'o.o.-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....

Acide diphenylméthane-p.p.-dicarbonique.....	31
o.o.-Dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	32
Acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	34

Réduction de l'o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle :	
α . — Par le chlorure stanneux.....	35
o.o.-Diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	36
Acide o.o.-diaminodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	37
β . — Par la poudre de zinc et le chlorhydrate d'ammoniaque.....	37
Acide o.o.-azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	37
o.o.-Azoxydiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	39
o.o.-Hydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	40
o.o.-Azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	41
Action des agents de benzidination.....	41
Constitution de l'acide o.o.-dinitrodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	42
o.o.-Dinitrodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.....	43
 CHAPITRE III. — <i>Recherches dans la série du diphenyléthane.</i>	
Généralités.....	45
o.o.-Dinitrodiphényléthane.....	46
o.o.-Azodiphényléthane.....	48
o.o.-Hydrazodiphényléthane.....	50
Action des agents de benzidination.....	51
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	52

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur les bis-azoïques dérivés du diphenylméthane.

CHAPITRE I^{er}. — *Mode de formation et propriétés générales des bis-azoïques.*

Généralités.....	56
A. — Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle..	59
B. — Acide bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique...	61
Acide bis-diacétylhydrazodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	63
C. — o.o.-Diaminodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.....	64
Bis-azodiphénylméthane-p.p.-dinitrile.....	65
D. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.....	66
E. — Bis-azo-p.p.-diacétyldiaminodiphénylméthane.....	67

CHAPITRE II. — *Action des acides sulfurique et chlorhydrique sur les bis-azoïques.*

Généralités	68
A. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	71
Acide o.o.-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonique.....	71
o.-Oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	72
o.-Acétyloxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	73
B. — Action de l'acide chlorhydrique sur le bis-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	74
o.-Chloro-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle.....	74
C. — Action de l'acide sulfurique sur le bis-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane.....	75
o.-Oxy-endo-azo-p.p.-diacétyldiphénylméthane....	75
Discussion de la formule de constitution de l'o-oxy-endo-azodiphénylméthane-p.p.-dicarbonate d'éthyle et des composés du même type.....	76
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	78

APPENDICE

Synthèse au chlorure d'aluminium du p.p.-diacétyldiphénylméthane.

Généralités	81
Condensation	81
Action de déplacement de groupements hydrocarbonés. Acétophénone.....	82
A. — p.-Monoacétyldiphénylméthane	83
p.-Monoacétyloxime-diphénylméthane.....	84
Constitution du p.-monoacétyldiphénylméthane....	85
Nitro-p.-monoacétyldiphénylméthane	86
Nitro-p.-monoacétyloxime-diphénylméthane	87
Amino-p.-monoacétyldiphénylméthane	87
B. — p.p.-Diacétyldiphénylméthane.....	88
p.p.-Diacétyldioxime-diphénylméthane	89
Constitution du p.p.-diacétyldiphénylméthane....	89
o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane.....	91
o.o.-Dinitro-p.p.-diacétyldioxime-diphénylméthane..	92
Constitution de l'o.o.-dinitro-p.p.-diacétyldiphénylméthane.....	93
o.o.-Diamino-p.p.-diacétyldiphénylméthane.....	94

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réfractions moléculaires de composés azoïques.

Vu et approuvé :

Paris, 22 janvier 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 janvier 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SAINT-CLOUD. — IMPRIMERIE BELIN FRÈRES.
